

ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLER KULLANILARAK HURDA KURŞUN ASİT
AKÜLERDEN KURŞUNUN ELEKTROKAZANIMI

Ömer ŞAHİN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2025

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Ömer ŞAHİN tarafından hazırlanan “**Derin Ötektik Çözücüler Kullanılarak Hurda Kurşun Asit Akülerden Kurşunun Elektrokazanımı**” adlı tez çalışması 28/05/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA
Bursa Teknik Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERDEM
Hacettepe Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Ali KARAIPEKLİ
Çankırı Karatekin Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Barış ŞİMŞEK
Çankırı Karatekin Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ
Çankırı Karatekin Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ersoy YILMAZ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum “**Derin Ötektik Çözücüler Kullanılarak Hurda Kurşun Asit Akülerden Kurşunun Elektrokazanımı**” konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan “Bilimsel İntihal Tespit Programı”yla tarandığını, “intihal içermediğini” beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (28/05/2025).

Ömer ŞAHİN



Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF240223D02 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Doktora Tezi

DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLER KULLANILARAK HURDA KURŞUN ASİT AKÜLERDEN KURŞUNUN ELEKTROKAZANIMI

Ömer ŞAHİN

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ

Bu çalışmada, ülkemizde faaliyet gösteren bir hurda akü geri kazanım tesisinden tedarik edilen kurşun pasta ($PbSO_4$, PbO_2 , PbO ve Pb 'den oluşan karışım), yüksek sıcaklık gerektiren ergitme işlemlerine ihtiyaç duyulmadan, düşük sıcaklıkta, daha az enerji ile sürdürülebilir kurşun kazanım metodu geliştirilmiştir. İlk aşamada kurşun pastanın $PbSO_4$ içerisindeki kükürt, sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile uzaklaştırılmıştır. Kükürten arındırılmış kurşun pasta, kolin klorür ($ChCl$) ile sırasıyla malonik asit (MA) $C_3H_4O_4$ ve sitrik asit (SA) $C_6H_8O_7$ 1:1 mol oranında kullanılarak hazırlanan $ChCl$ -MA ve $ChCl$ -SA derin ötektik çözücüler (DÖÇ) ile karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Kurşun pastanın çözünme miktarları sırasıyla $ChCl$ -MA ve $ChCl$ -SA için 3,896 mg/kg ve 1,480 mg/kg olarak bulunmuştur. Çözündürme işlemi sonrasında elektroliz deneylerinde kurşun geri kazanımı sağlanmıştır. Elektroliz deneylerinde çözücü konsantrasyonu, sıcaklık, akım gibi 3 farklı faktörden oluşan her biri 2 seviyeli tam faktöriyel deney tasarımı kullanılmıştır. $ChCl$ -MA çözücüsü ile yapılan elektroliz deneylerinde en yüksek katodik akım verimi %75,19, spesifik enerji ihtiyacı ise 781,5 kWh/ton bulunmuştur. $ChCl$ -SA deney setinde ise katodik akım verimi %38,76 ve spesifik enerji ihtiyacı 1625 kWh/ton olarak bulunmuştur.

2025, 165 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kurşun geri kazanımı, Derin ötektik çözücü, Elektrokimya, Kurşun asit akü, Deney tasarımı, Hidrometalurji

ABSTRACT

PhD Thesis

ELECTROWINNING OF LEAD FROM SCRAP LEAD ACID BATTERIES USING DEEP EUTECTIC SOLVENTS

Ömer ŞAHİN

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ

In this study, a sustainable lead recovery method was developed at low temperature and with less energy using lead paste (a mixture of PbSO_4 , PbO_2 , PbO , and Pb) supplied by a scrap battery recovery facility operating in our country, without the need for high-temperature melting processes. In the first stage, the sulfur in the PbSO_4 of the lead paste was removed with sodium carbonate (Na_2CO_3). The desulfurized lead paste was mixed with ChCl-MA and ChCl-SA deep eutectic solvents (DES) prepared using choline chloride (ChCl) with malonic acid (MA) $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, and citric acid (SA) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, at a 1:1 molar ratio, and was dissolved, respectively. The dissolution amounts of the lead paste were obtained as 3.896 mg/kg and 1.480 mg/kg for ChCl-MA and ChCl-SA , respectively. Lead recovery was achieved in electrolysis experiments after the dissolution process. A full factorial experimental design with two levels consisting of three factors, such as solvent concentration, temperature, and current, was used in the electrolysis experiments. The highest cathodic current efficiency was calculated as 75.19% with a specific energy requirement of 781.5 kWh/ton for the electrolysis experiments with ChCl-MA solvent. In addition, the cathodic current efficiency of 38.76% and specific energy requirement of 1625 kWh/ton were determined with the ChCl-SA experiments.

2025, 165 pages

Keywords: Lead recycling, Deep eutectic solvent, Electrochemistry, Lead acid battery, Experimental design, Hydrometallurgy



ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca ve tez çalışmam sırasında gösterdiği ilgi ve destekten dolayı saygıdeğer hocam Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ'a en içten dileklerle teşekkür ederim. Tez İzleme Komitesi'nin değerli üyeleri sayın hocalarım Prof. Dr. Mehmet ERDEM ve Prof. Dr. Ali KARAIPEKLİ'ye çok teşekkür ederim. Deney tasarımları ve sonuçlarının yorumlanmasında kıymetli vakitlerini ayırarak destek olan sayın Prof. Dr. Barış ŞİMŞEK hocama teşekkür ederim. Karakterizasyon ve analiz çalışmalarında yardım ve desteklerini esirgemeyen sayın Dr. Öğr. Üyesi Mücahit UĞUR, sayın Arş. Gör. Dr. Vedat Arda KÜÇÜK ve Öğr. Gör. Dr. İbrahim FİLAZİ'ye teşekkür ederim. Eğitim hayatım ve akademik kariyerimdeki katkılarından dolayı bütün hocalarıma çok teşekkür ederim.

Bu yolculuğumda en büyük desteğim, sevgili eşim Hatice ŞAHİN oldu. Gece geç saatlere kadar çalışmalarımı anlayışla karşıladığın ve zorlu anlarda bana güç verdiğin için sana minnettarım. Bu tez, sevgili kızlarım Saliha Azra ve Zeynep Erva'nın 'Baba hadi bizimle oyna' çığlıkları arasında yazıldı, sabrınız, neşeli gülüşlerinizle bu çalışmanın görünmez kahramanlarısınız. Bu çalışmayı eşim ve kızlarıma ithaf ediyorum.

Üzerimde, maddi manevi emekleri çok olan, sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen, başta babam ve annem olmak üzere tüm aileme teşekkür ederim.

Ömer ŞAHİN

Çankırı, Mayıs 2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	15
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	19
2.1 Kurşun Asit Aküler.....	19
2.1.1 Tarihçe	19
2.1.2 Kurşun asit akü çeşitleri.....	21
2.1.3 Kurşun asit akü çalışma prensibi	23
2.1.4 Kurşun Asit Akülerde kullanılan kurşun ve türevleri.....	24
2.2 Hurda Kurşun Asit Akülerin Geri Kazanımı.....	25
2.2.1 Hurda Kurşun Asit Akülerin Kırma-Ayırma ve Ön-işlem Süreçleri	26
2.2.1.1 Hurda Kurşun Asit Akülerden Kurşun Üretim Süreçleri	31
2.2.2 Hurda Kurşun Asit Akülerden Kurşun Üretiminde Güncel Çalışmalar	50
2.3 Derin Ötektik Çözücüler ve Kurşun Geri Kazanımında Uygulanması.....	58
2.4 Elektroliz ve Temel Kavramlar	64
2.4.1 Faraday yasası	65
2.5 Deney Tasarımı	67
2.5.1 Tam Faktöriyel Tasarım.....	69

3. MATERYAL VE METOT	73
3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	73
3.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler	76
3.3 Deneylerin Yapılışı	77
3.3.1 Kükürt giderme deneyleri	78
3.3.2 Derin Ötektik Çözücü hazırlama	79
3.3.3 Kurşun pasta çözündürme deneyleri	79
3.3.4 Kurşun pasta çözündürme deneyleri ve incelenen değişkenler	79
3.3.5 Çözündürme sonrası elektrokimyasal deneyler ve incelenen değişkenler	80
3.3.6 Çözünmeyen katı faz üzerinde pirometalurjik yöntemler	80
3.4 Analizler	81
3.4.1 Kimyasal analizler	81
3.4.2 Aletli Analiz Yöntemleri	82
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	87
4.1 Kükürt Giderme Deneyleri	87
4.1.1 Sodyum karbonat ile kükürt giderme	87
4.2 Derin Ötektik Çözelti Hazırlama	90
4.2.1 Derin ötektik çözelti karakterizasyonu	90
4.3 Kurşun Pasta Çözündürme	100
4.3.1 Kurşun pasta çözünürlüğü	100
4.4 Elektrokazanım	103
4.4.1 Deneysel Tasarım ve Sonuçların İncelenmesi	105
4.4.2 ChCl-MA elektrokazanım çalışmaları	106
4.4.3 ChCl-SA elektrokazanım çalışmaları	112
4.4.4 ChCl-MA ve ChCl-SA elektroliz tepkimeleri	120
4.4.5 Elektroliz sonrası elde edilen kurşun karakterizasyonu	121

4.4.6 ChCl-MA ve ChCl-SA çözeltilerinin yeniden kullanılabilirliği.....	126
4.4.7 Döngüsel voltametri yöntemi ile tepkime mekanizmasının incelenmesi	129
4.5 Kurşun Oksit Eldesi.....	138
4.5.1 DÖÇ içinde çözünmeyen kurşun bileşiklerinin karakterizasyonu	139
4.5.1 Kalsinasyon denemeleri	143
4.5.2 Klor giderme	145
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	150
KAYNAKLAR	154
EKLER.....	165

SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrot yüzey alanı (cm^2)
Ah	Amper saat
C	Elektrolitteki çözünen maddenin konsantrasyonu (mol/l)
D	Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
e	Bir elektron yükü
Ea	Aktivasyon enerjisi (kJ.mol^{-1})
Epa	Anodik potansiyel
Epc	Katodik potansiyel
F	Faraday sabiti (96485 C/mol)
I	Elektroliz devresinden geçen akım şiddeti (A)
Ipa	Anodik pik akımı (A)
Ipc	Katodik pik akımı (A)
Ip	Pik akımı (A)
K	Kelvin
kWh	kilowattsaat
m	Teorik olarak katotta biriken madde miktarı
Ma	Metalin atom ağırlığı (gr/mol)
mA	Mili amper
n	Transfer edilen elektron sayısı
Na	Avagadro sayısı
R	Gaz sabiti ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
rpm	Dakikada devir hızı (route per minute)
T	Sıcaklık (K)
t	Elektroliz süresi (s)
v	Tarama hızı (mA/s)
V	Volt
z	Elektron sayısı
ΔE_p	Potansiyel fark W
σ	İletkenlik (mS.cm^{-1})

KISALTMALAR DİZİNİ

ChCl	Kolin klorür
CV	Döngüsel voltametri
DÖÇ	Derin ötektik çözücü
FTIR	Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometresi
HBA	Hidrojen bağ alıcı
HBD	Hidrojen bağ verici
ICP	İndüktif eşleşmiş plazma spektrometresi
ILZSG	Uluslararası kurşun çinko çalışma grubu
İS	İyonik sıvılar
MA	Malonik asit
PP	Polipropilen
PVC	Polivinilklorür
SA	Sitrik asit
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TGA	Termal gravimetrik analiz
UPS	Kesintisiz güç kaynağı
XRD	X-ışını difraktometresi
XRF	X-ışını floresans spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 1970-2022 yılları arasında Dünya kurşun üretimi (ILZSG 2024).	15
Şekil 1.2 Dünya genelinde kurşunun sektörel tüketimi (ILZSG 2024)	16
Şekil 1.3 Kurşun asit akü kesiti (Cambridge Üniversitesi 2025).....	17
Şekil 2.1 Sarj edilebilir ilk kurşun asit akü (Pavlov 2011).	19
Şekil 2.2 Kurşunun kullanım ve geri kazanım döngüsü	25
Şekil 2.3 Genel hurda akü kırma-ayırma süreçleri	26
Şekil 2.4 Engitec Impianti S.P.A. isimli şirkete ait kırma sistemi (Reynols <i>et al.</i> 1990).	27
Şekil 2.5. Engitec Impianti S.P.A. isimli şirkete ait hidrodinamik ayırma sistemi (Reynols <i>et al.</i> 1990).....	28
Şekil 2.6 Engitec firmasına ait kükürt giderme sistemi akış şeması (Blanpain <i>et al.</i> 2014).	29
Şekil 2.7 Hurda akü geri kazanım tesisleri için kimyasal atık su arıtma süreci şematik gösterimi (Öztürk 2005).	30
Şekil 2.8 Basitleştirilmiş Varta yöntemi akış şeması (Bro and Levy 1994)	33
Şekil 2.9 Yansımali Fırın Örneği (U.S. Department Of Labor 2024).....	35
Şekil 2.10 Yansımali fırın akış şeması (Queneau <i>et al.</i> 2015).....	36
Şekil 2.11 Engitec firmasına ait döner fırın akış şeması (Blanpain <i>et al.</i> 2014).....	37
Şekil 2.12 Placid yöntemi akış şeması.....	39
Şekil 2.13 Placid elektrolit hücresi (Diaz and Andrews 1996).....	40
Şekil 2.14 Plint süreci diyagramı	41
Şekil 2.15 Bureau Of Mines süreci akış şeması (Cole <i>et al.</i> 1985).	44
Şekil 2.16 FLUBOR® Elektro-kimyasal kurşun üretim süreci (Maccagni 2014).....	48
Şekil 2.17 FAST® Elektro-kimyasal kurşun üretim süreci (Maccagni 2014).....	49
Şekil 2.18 FLUBOR® ve FAST® Elektroliz hücreleri şematik gösterimi (Maccagni 2014)	50
Şekil 2.19 H ₂ -PbO Yakıt hücresi şematik gösterimi (Pan <i>et al.</i> 2013).	54
Şekil 2.20 Kapalı döngü hidrometalurjik süreç akış diyagramı (Li <i>et al.</i> 2020).	56
Şekil 2.21 STC yöntemi akış diyagramı (Guerriero and La Sala 2013).	57

Şekil 2.22 DÖÇ oluşturan bazı hidrojen bağ alıcı ve vericiler	60
Şekil 2.23 Bir sürecin genel şematik gösterimi	68
Şekil 2.24 2^3 faktöriyel tasarımda faktörlerin etkileşimlerinin geometrik gösterimi (Montgomery 2012)	72
Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan kurşun pastaya ait X-ışını difraksiyon analizi.....	73
Şekil 3.2 Kurşun pasta SEM görüntüsü	74
Şekil 3.3 Kolin klorür, Sitrik asit ve malonik asit FTIR görüntüsü	75
Şekil 3.4 Kolin klorür TGA görüntüsü	75
Şekil 3.5 Malonik asit TGA görüntüsü	76
Şekil 3.6 Sitrik asit TGA görüntüsü.....	76
Şekil 3.7 Elektroliz deney düzeneği.....	77
Şekil 3.8 Deney akış şeması.....	78
Şekil 3.9 Bruker Tensor 2 FTIR cihazı.....	82
Şekil 3.10 TA Instruments SDT-Q600 termogravimetrik analiz cihazı	83
Şekil 3.11 Carl Zeiss Sigma 300VP model SEM cihazı.....	85
Şekil 3.12 Biologic VMP 300 potansiyostat cihazı ve deney düzeneği	86
Şekil 4.1 1/2 katı sıvı oranında kükürt giderme verimi	88
Şekil 4.2 1:1,1 PbSO ₄ /Na ₂ CO ₃ mol oranı için farklı katı-sıvı oranlarında kükürt giderme verimi (45 °C ve 600 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı).....	88
Şekil 4.3 Kükürtü giderilmiş kurşun pasta XRD analizi	89
Şekil 4.4 Kükürtü giderilmiş kurşun pasta SEM görüntüsü	89
Şekil 4.5 Kolin klorür-Malonik asit (ChCl-MA 1:1) derin ötektik çözelti FTIR analizi.....	92
Şekil 4.6 Kolin klorür-Sitrik asit (ChCl-SA 1:1) derin ötektik çözelti FTIR analizi.....	93
Şekil 4.7 ChCl-MA, MA ChCl, TGA analizi	94
Şekil 4.8 ChCl-SA, SA ChCl, TGA analizi	95
Şekil 4.9 ChCl-MA İletkenlik-Sıcaklık grafiği.....	97
Şekil 4.10 ChCl-SA İletkenlik-Sıcaklık grafiği	98
Şekil 4.11 ChCl-MA İletkenliğin logaritması- Sıcaklık grafiği	99
Şekil 4.12 ChCl-SA İletkenliğin logaritması- Sıcaklık grafiği.....	99
Şekil 4.13 Elektroliz deneyleri ekipmanları a) elektroliz düzeneği b) güç kaynağı	104
Şekil 4.14 Elektroliz deneylerinde elde edilen veri grafiği örneği.	104
Şekil 4.15 Elektroliz deneylerinde kullanılan bilgisayar kayıt programı	105

Şekil 4.16 ChCl-MA katotta toplanan kurşun a) 50 A/m ² b) 250 A/m ²	106
Şekil 4.17 Değişkenlerin katodik verim üzerine etkilerini gösteren pareto analizi	109
Şekil 4.18 ChCl-MA Katodik verimi etkileyen ana etkiler grafiği.....	110
Şekil 4.19 Konsantrasyon ve sıcaklığın fonksiyonu olarak katodik verim.....	110
Şekil 4.20 Akım ve sıcaklığın fonksiyonu olarak katodik verim.....	111
Şekil 4.21 Akım ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak katodik verim	111
Şekil 4.22 ChCl-MA optimizasyon grafiği	112
Şekil 4.23 ChCl-SA katotta toplanan kurşun a) 50 A/m ² b) 250 A/m ²	114
Şekil 4.24 ChCl-SA değişkenlerin katodik verim üzerine etkileri	115
Şekil 4.25 ChCl-SA Katodik verimi etkileyen ana etkiler grafiği	116
Şekil 4.26 Akım ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak katodik verim	117
Şekil 4.27 Akım ve sıcaklığın fonksiyonu olarak katodik verim.....	117
Şekil 4.28 Konsantrasyon ve sıcaklığın fonksiyonu olarak katodik verim.....	118
Şekil 4.29 ChCl-SA optimizasyon grafiği.....	118
Şekil 4.30 ChCl-MA elektroliz sonrası elde edilen kurşunun XRD analizi	121
Şekil 4.31 ChCl-SA elektroliz sonrası elde edilen kurşunun XRD analizi.....	122
Şekil 4.32 ChCl-MA elektroliz sonrasında elde edilen kurşunun SEM görüntüleri a) 50 A/m ² 300X b) 50 A/m ² 10kX c) 250 A/m ² 300X d) 250 A/m ² 10kX.....	123
Şekil 4.33 ChCl-MA çözeltisi 50 A/m ² yoğunluğunda elde edilen kurşunun EDX analizi	124
Şekil 4.34 ChCl-MA çözeltisi 250 A/m ² yoğunluğunda elde edilen kurşunun EDX analizi	124
Şekil 4.35 ChCl-SA elektroliz sonrasında elde edilen kurşunun SEM görüntüleri a) 50 A/m ² 300X b) 50 A/m ² 10kX c) 250 A/m ² 300X d) 250 A/m ² 10kX.....	125
Şekil 4.36 ChCl-SA çözeltisi 50 A/m ² yoğunluğunda elde edilen kurşunun EDX analizi	126
Şekil 4.37 ChCl-SA çözeltisi 250 A/m ² yoğunluğunda elde edilen kurşunun EDX analizi	126
Şekil 4.38 ChCl-MA kütle denkliği	127
Şekil 4.39 ChCl-SA kütle denkliği	128
Şekil 4.40 Voltametrik hücrenin şematik gösterimi (Khalafi and Rafiee 2017).....	130
Şekil 4.41 ChCl-MA Pb pasta 5mv/s tarama hızında CV voltomogramı	131

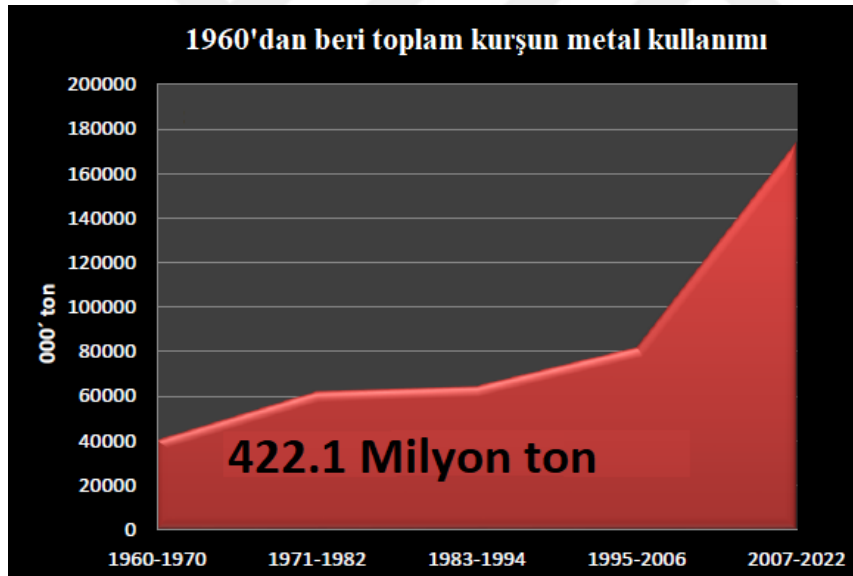
Şekil 4.42 ChCl-MA pasta farklı tarama hızlarında CV voltomogramı	131
Şekil 4.43 ChCl-SA Pb pasta 5mv/s tarama hızında CV voltomogramı	132
Şekil 4.44 ChCl-SA Pb pasta farklı tarama hızlarında CV voltomogramı	133
Şekil 4.45 -0,61V indirgenme sırasında yüzeyde toplanan metalik kurşun.....	133
Şekil 4.46 ChCl-MA tarama hızının karekökü ile pik akımları arasındaki ilişki	136
Şekil 4.47 ChCl-SA tarama hızının karekökü ile pik akımları arasındaki ilişki.....	138
Şekil 4.48 (a) ChClMA , (b) ChClSA içinde çözünmeyen kurşun bileşiği	139
Şekil 4.49 (a) ChCl-MA, (b) ChCl-SA içinde çözünmeyen kurşun bileşikleri XRD analizi	140
Şekil 4.50 Çözünmeyen kurşun bileşiklerinin FTIR görüntüleri.....	141
Şekil 4.51 ChCl-MA içinde çözünmeyen kurşun bileşiği EDX analizi	142
Şekil 4.52 ChCl-SA içinde çözünmeyen kurşun kompleksi EDX analizi	142
Şekil 4.53 Kalsinasyon Sıcaklık-Kütle kaybı grafiği.....	143
Şekil 4.54 600 °C ısıtma işlem sonrası elde edilen kurşun bileşiği EDX sonucu	144
Şekil 4.55 600 °C ısıtma işlem sonrası elde edilen kurşun bileşiği XRD sonucu	144
Şekil 4.56 Klor indirgeme deney düzeneği şematik gösterimi	145
Şekil 4.57 Klor uzaklaştırma deneyleri kütle kaybı-sıcaklık grafiği	146
Şekil 4.58 Klor indirgeme öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	146
Şekil 4.59 Klor uzaklaştırma ve kalsinasyonda elde edilen oksitlerin saf PbO ile kıyaslanması.....	147
Şekil 4.60 Klor uzaklaştırma sonrası oluşan kurşun oksit EDX spektrumları.....	148
Şekil 4.61 Klor uzaklaştırma sonrası oluşan kurşun oksit XRD spektrumları	148
Şekil 4.62 SEM görüntüleri (a) çözünmeyen katı faz, (b) elde edilen kurşun oksit.....	149

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kurşun asit akülerin son yüzyıllık gelişim süreci (Salkind <i>et al.</i> 2002).....	20
Çizelge 2.2 Kurşun asit akü çeşitleri ve kullanım yerleri (Salkind <i>et al.</i> 2002).	21
Çizelge 2.3 Kurşun asit akülerin avantaj ve dezavantajları (Salkind <i>et al.</i> 2002).	22
Çizelge 2.4 Bir hurda akünün ortalama içeriği (Salomoni <i>et al.</i> 2005).	25
Çizelge 2.4 İyonik sıvılar ve derin ötektik çözeltilerin benzerlik ve farklılıkları.	61
Çizelge 2.5 DÖÇ'lerin genel sınıflandırılması (Gülsoy ve Pekgözlü 2021)	61
Çizelge 2.6 Oda sıcaklığında kurşun tuzlarının ChCl-Etilen glikol içinde çözünürlüğü (Ballantyne <i>et al.</i> 2018).	63
Çizelge 2.7 2 ³ tam faktöriyel tasarım matris gösterimi.	71
Çizelge 3.1 Kurşun pasta kimyasal bileşimi	81
Çizelge 4.1 FTIR analizi sonucu tespit edilen bant ve dalga boyları.	93
Çizelge 4.2 DÖÇ bozunma sıcaklıkları	96
Çizelge 4.3 ChCl-MA ve ChCl-SA Aktivasyon Enerjisi	100
Çizelge 4.4 Kurşun bileşiklerinin farklı çalışmalarda raporlanmış çözünürlükleri	101
Çizelge 4.5 Kurşun pastanın DÖÇ içindeki çözünürlükleri (mg/kg).....	102
Çizelge 4.6 Saf kurşun bileşiklerinin DÖÇ içindeki çözünürlükleri (mg/kg)	102
Çizelge 4.7 ChCl-MA tam faktöriyel tasarım faktör ve seviyeler	105
Çizelge 4.8 ChCl-SA tam faktöriyel tasarım faktör ve seviyeler	106
Çizelge 4.9 ChCl-MA Elektroliz deney verileri	107
Çizelge 4.10 ChCl-MA varyans (ANOVA) analizi	108
Çizelge 4.11 ChCl-SA Elektroliz deney verileri.....	113
Çizelge 4.12 ChCl-SA varyans (ANOVA) analizi	115
Çizelge 4.13 Geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması (Geng <i>et al.</i> 2022)	119
Çizelge 4.15 ChCl-MA ve ChCl-SA çözünme ve elektroliz verileri.....	129
Çizelge 4.16 ChCl-MA çözeltisi akım ve potansiyel pik değerleri	136
Çizelge 4.17 ChCl-SA çözeltisi akım ve potansiyel pik değerleri.....	137

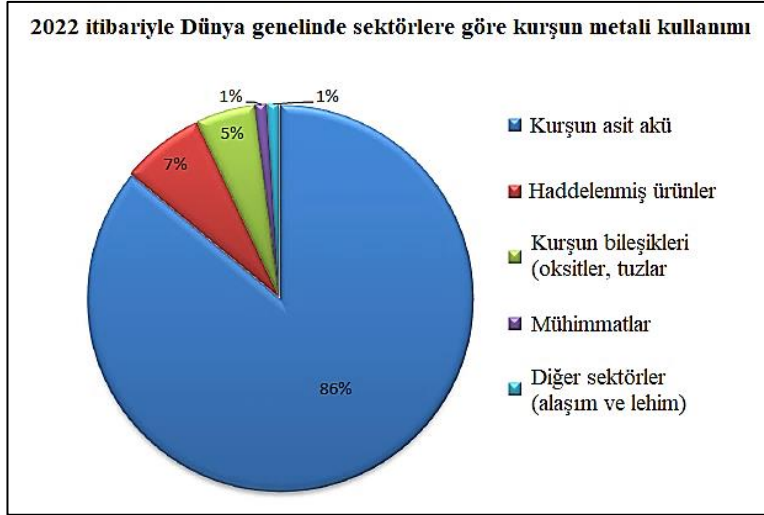
1. GİRİŞ

Kurşun kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle eski çağlardan beri kullanılan bir metaldir. Kurşun asit aküler, dünyadaki toplam kurşun tüketiminin yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır (Worrell and Reuter 2014, Zhang *et al.* 2016a, 2018). Kurşun asit akü üretiminin artmasıyla kurşun tüketimi Şekil 1.1'de gösterildiği üzere, 1960'ta 0,6 Mt kurşundan, 2012'de 10 Mt, 2022'de 12Mt'a yükselmiştir ayrıca kullanılan kurşunun %85'inden fazlasını kurşun asit akü endüstrisi kullanmaktadır (Davidson *et al.* 2016, ILZSG 2024). Türkiye'de faaliyet gösteren firmaların kurduğu Aküder'in (Akümülatör ve Geri Kazanım Sanayicileri Derneği) 2024 yılı verilerine göre piyasaya sürülen 172 bin ton kurşun asit aküye karşılık 100 bin ton hurda kurşun asit akü geri kazanılmak üzere toplanmıştır (Aküder 2024).



Şekil 1.1 1970-2022 yılları arasında Dünya kurşun üretimi (ILZSG 2024).

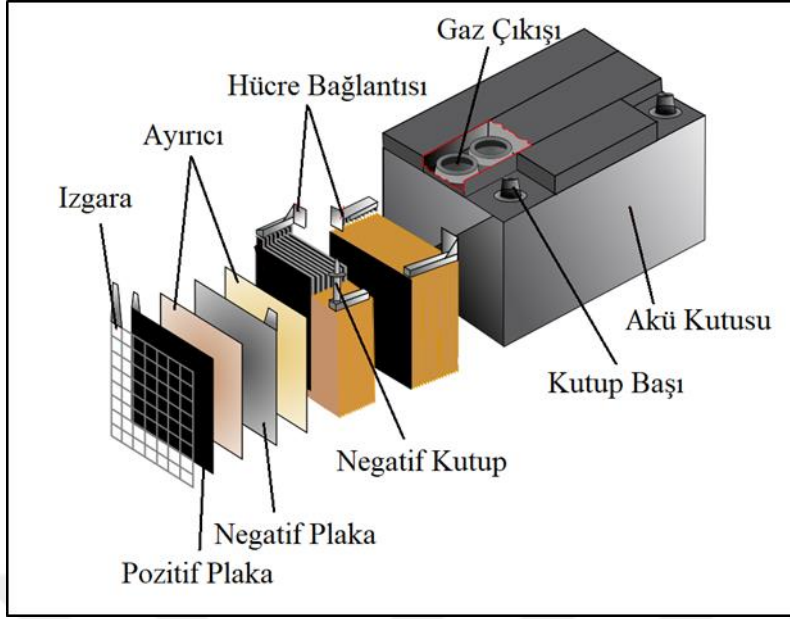
Kurşun asit aküler, şarj edilebilir bataryaların en eski çeşididir, güç-ağırlık oranı ve düşük maliyet özellikleri nedeniyle otomobiller, elektrikli araçlar ve enerji depolama gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Kumar 2017). Kurşun-asit akülerin hizmet ömrü 5 ila 10 yıla ulaşabilse de (Ruetschi 2004), sıklıkla değiştirilmeleri gerekir (Chen *et al.* 2017).



Şekil 1.2 Dünya genelinde kurşunun sektörel tüketimi (ILZSG 2024)

Kullanılmış kurşun asit aküler, yapılarında bulunan sülfürik asit, kurşun ve kurşun bileşikleri nedeniyle tehlikeli atık olarak sınıflandırılırlar, ancak ikincil kurşun işleme sektörü için de hayati bir kaynaktır (Rand *et al.* 2004, Worrell and Reuter, 2014). Kurşunun sahip olduğu toksisite nedeniyle birçok sektörde kullanımının azalmasına rağmen kurşun asit akü üretiminde kurşun kullanımı artmaktadır, Şekil 1.2’de gösterildiği üzere kurşun tüketiminin %86’sını akü üretimi oluşturmaktadır. Tüm ticari ürünler içerisinde kurşun asit aküler en yüksek geri kazanım oranına sahip olan atıklardır (Sönmez 2006).

Bir aküyü oluşturan bileşenler kimyasal ve fiziksel yöntemlerle birbirinden ayrılarak geri kazanılmaktadır. Öncelikle bir kurşun asit akü kırılarak fiziksel ayırma işlemlerine tabi tutulmakta ve yoğunluk farkı nedeniyle plastik ve metalik kurşun kısımlar birbirinden ayrılmaktadır. Kırma sürecinde akü pastası ve elektrolit (sülfürik asit) ise çöktürme veya filtreme yöntemi ile ayrıştırılmaktadır. Elde edilen metalik kurşun ve kurşun pastası pirometalurjik yöntemlerle kurşuna dönüştürülmektedir.



Şekil 1.3 Kurşun asit akü kesiti (Cambridge Üniversitesi 2025)

Günümüzde atık kurşun-asit akülerinin geri dönüşümü, büyük ölçüde pirometalurjik yöntemlere dayanmaktadır. Bu süreçte, Şekil 1.3'te gösterilen aküyü oluşturan bileşenler fiziksel ve kimyasal işlemlerle ayrıştırılarak metaller ve plastikler yoğunluk farkından yararlanılarak geri kazanılmaktadır. Ancak, kurşun pastası (PbO_2 , PbO ve $PbSO_4$ içeren kompleks bir karışım) gibi bileşenlerin düşük çözünürlüğü nedeniyle yüksek sıcaklık ve enerji gerektiren işlemler uygulanmaktadır. Bu durum, önemli miktarda karbon emisyonuna yol açarak çevresel sürdürülebilirlik açısından ciddi bir sorun teşkil etmektedir.

Son zamanlarda iklim kaynaklı felaketlerin yaşanma sıklıkları, değişen iklim koşulları ve bu değişimlerin sebeplerinin başında doğaya salınan karbondioksit emisyonlarının geldiği çeşitli uluslararası sivil toplum kuruluşları tarafından ortaya konulmuştur. Bu durum günümüzde çevresel sürdürülebilirlik kavramını ortaya çıkarmıştır. Sürdürülebilirlik konusu ekonomi, enerji ve çevre konularının kesişim noktasıdır bu nedenle de devletler, uluslararası örgütler, fen ve doğa araştırmacıları, sosyal bilim uzmanları gibi pek çok kişi ve kurum tarafından tartışılmakta ve üzerinde çalışılmaktadır.

İklim değışikliği ve artan çevresel kaygılar, düşük enerjili ve daha yeşil geri dönüşüm yöntemlerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda, elektrokimyasal yöntemler ve hidrometalurjik prosesler gibi alternatif teknikler, geleneksel pirometalurjik işlemlere kıyasla daha az enerji tüketimi ve daha düşük emisyon değerleri sunmaktadır. Ayrıca, bu yöntemlerin hurda akülerin yeniden değerlendirilmesine olanak sağlaması, kaynak verimliliğini artırmaktadır.

Çalışmada kurşun asit akülerinin genel yapısı, kurşun geri kazanımında mevcut yöntemler ve literatüre girmiş akademik çalışmalar incelenmiştir. Türkiye’de faaliyet gösteren bir hurda akü geri kazanım tesisinden alınan hurda akü kurşun pastası ile mevcut yöntemlere alternatif olabilecek yeni bir süreç geliştirmek için çeşitli deneyler yapılmıştır. Deneyler, alternatif liç çözeltileri kullanılarak kurşun bileşiklerinin verimli bir şekilde ayrıştırılması ve elektroliz yoluyla metalik kurşunun kazanımı üzerine odaklanmıştır. Elde edilen sonuçlar, geleneksel yöntemlere kıyasla daha düşük maliyetli ve çevre dostu bir metodun mümkün olduğunu göstermektedir.

Sürdürülebilir bir ekonomi ve temiz üretim hedefleri doğrultusunda, bu tür yenilikçi geri dönüşüm stratejilerinin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Gelecekte, bu teknolojilerin yaygınlaşmasıyla birlikte hem enerji tasarrufu sağlanacak hem de karbon ayak izi azaltılarak döngüsel ekonomiye katkı sağlanacaktır.

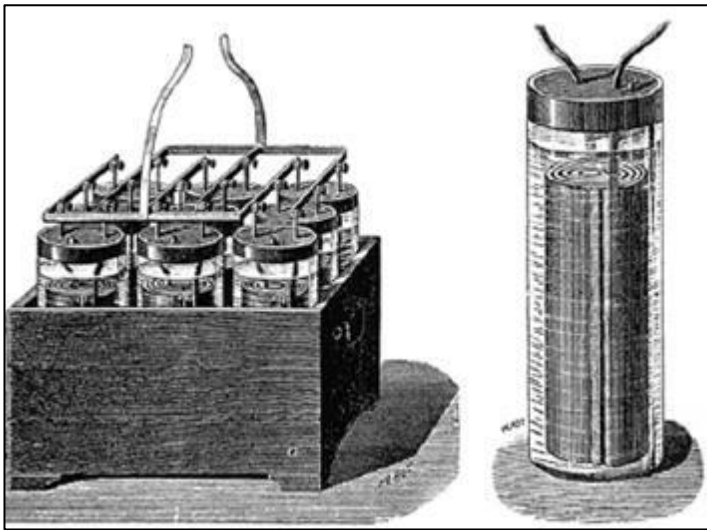
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Kurşun Asit Aküler

2.1.1 Tarihçe

1802-1803 yıllarında Alman fizikçi Johann Wilhelm Ritter sodyum klorür çözeltisine batırılmış bakır ve kartonu katman haline getirip, elektrik ile yüklendikten sonra geçici bir 'ikincil' akım üretebildiğini keşfetti. Yaklaşık 50 yıl sonra, 1854'te, Alman doktor ve fizikçi Wilhelm Josef Sinstedden, seyreltilmiş sülfürik asit kabında iki büyük kurşun levha kullanarak umut verici ilk şarj edilebilir pili inşa etti. Tekrar şarj etme ve boşaltma üzerine kurulu hücre sonunda ölçülebilir bir kapasiteye ulaştı (Kurzweil 2010).

İlk kurşun asit akülerin doğuşu 1860 yılında Gaston Planté tarafından Fransa Bilim Akademisine sunulan 9 hücreli pil ismiyle sunduğu çalışma olarak kabul edilmesidir. Plante yaptığı çalışmada seyreltilmiş sülfürik asit çözeltisine birbirinden kauçuk ile ayrılmış iki kurşun çubuk üzerinden geçirdiği akım ilk akü hücresinin elde edilmesini sağlamıştır. Elde edilmiş bu hücrenin tersine çevrilebilir olması ile elektriğin hem üretilebilir hem de depolanabilir olması mümkün olmuştur. (Mcnikol and Rand 1984).



Şekil 2.1 Sarj edilebilir ilk kurşun asit akü (Pavlov 2011).

Plante'nin ilk geliştirmelerinin ardından, oluşum sürecini hızlandırmak ve kurşun folyoyu Plante yöntemiyle ön işleme tabi tutulmuş bir kurşun levha üzerinde kurşun oksitlerle kaplamak için çok sayıda deney yapıldı. Daha sonra dikkatler, aktif maddeyi tutmak için diğerk yöntemlere çevrildi ve iki ana teknolojik yol gelişmiştir.

- Folyo yerine dökme veya genişletilmiş ızgaralar üzerine bir kurşun oksit macununun kaplanması, burada aktif malzeme, ızgara ve aktif ktle aracılığıyla bir "sementasyon" işlemi (kilitli kristal kafes) ile yapısal g ve tutma özellikleri geliştirildi. Buna genellikle düz plaka tasarımı denir.
- Merkezi bir iletken telin veya çubuğun aktif malzeme ile evrelendiğiki ve dzeneğink kare, yuvarlak veya oval olabilen elektrolit gözenekli yalıtımlı bir tp içinde kaplandığı boru şeklindeki elektrot tasarımı.

Aktif malzemenin geliştirilmesindeki ilerlemelerle eşzamanlı olarak, 1881'de Sellon tarafından kurşun-antimon gibi kurşun alaşımları kullanılarak ızgara güçlendirme çalışmaları yapılmıştır (Salkind *et al.*2002).

Çizelge 2.1 Kurşun asit akülerin son yüzyıllık gelişim süreci (Salkind *et al.* 2002).

Kurşun Asit Akülerin Gelişimi		
1920'den Günümüze		Malzeme ve ekipman araştırmaları, genişleticiler, oksitler ve imalat teknikleri ile ilgili alışmalar
1930-1940	Haring ve Thomas	Kurşun-Kalsiyum ızgara alaşımları
	Hamer ve Harned	ift sülfat reaksiyon teorisinin deneysel olarak ispatlanması
1950-1960	Bode ve Voss Ruetschi ve Cahan	PbO ₂ (kurşun IV oksit)'in iki kristal yapısının (beta ve alfa) zelliklerinin açıklık kazanması
1970'ler	McClelland and Devit	Ticari olarak çift sarımlı sızdırmaz kurşun asit ak Genişletilmiş metal ızgara teknolojisi; kompozit plastik/metal ızgaralar; sızdırmaz ve bakım gerektirmeyen kurşun-asit aküler; cam elyaf ve diğerk geliştirilmiş ayırıcılar, Isı ile yapıştırılmış plastik kasalar, yüksek enerji yoğunluklu aküler, uzun ömür için tasarlanmış konik ızgaralar
1980'ler		Sızdırmaz valf ayarlı aküler, iki kutuplu mtor başlatma aküleri düşük sıcaklıkta performans aküleri
1990'lar		Elektrikli araç ilgisi yeniden canlanıyor; kesintisiz güç kaynaklarında, elektrikli alet pazarında ve elektronik yedeklemede yüksek güç kullanımı için çift kutuplu pil tasarımları. Tüketicisi ve mevcut yol uygulamaları için ince folyo hücreler, küçük hücreler
2000'ler		Otomobiller için 36 Volt SLI ak sisteminin planlanan tanıtımı

2.1.2 Kurşun asit akü çeşitleri

Kurşun asit akü, bir asrı aşkın süredir başarılı bir ticaret ürünü olmuştur. Kullanımı ve üretimi; enerji depolama, yeni uygulamalar, acil durum güç kaynakları ve elektrikli ve hibrid araçların yanı sıra araç aydınlatması motor ateşlemesi gibi konularda kullanımı ve artan araç sayısına bağlı olarak sürekli olarak artmaktadır. Bu akü sistemi aynı zamanda telefon sistemlerinde, elektrikli aletlerde, iletişim cihazlarında, acil durum aydınlatma sistemlerinde ve madencilik ve malzeme taşıma ekipmanlarında güç kaynağı olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. Kurşun asit akünün içerik ve boyut anlamında çok çeşitli tasarımlara sahip olması ve farklı amaçlar için yaygın olarak kullanılması, bu akü sisteminin düşük fiyatı ve üretim kolaylığı ile açıklanmaktadır. Kurşun asit akü, performans ve ömür özellikleri nedeniyle herhangi bir uygulama için neredeyse her zaman en ucuz üründür (Salkind *et al.*2002).

Kurşun asit aküler, 1 Ah'ten az ile 10.000 Ah arasında değişen çeşitli boyut ve tasarımlarda üretilmektedir. Mevcut olan çeşitli kurşun asit akü türlerinin birçoğu Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Kurşun asit akü çeşitleri ve kullanım yerleri (Salkind *et al.*2002).

Çeşit	Kullanım Alanı
SLI (Çalıştırma Aydınlatma, Ateşleme)	Otomotiv, deniz ve hava, araçlarındaki dizel motorlar ve sabit güç kaynakları
Çekici (Traction)	Endüstriyel taşıyıcılar (malzeme taşıma)
Araç Tahriki (itme gücü)	Elektrikli araçlar, golf arabaları, hibrit araçlar, maden arabaları, personel taşıyıcılar
Denizaltı	Denizaltılar
Sabit (şarj tutma, güneş fotovoltaik, yük dengeleme)	Yedek acil durum gücü gerektiren: telefon santrali, kesintisiz güç sistemleri (UPS), yük dengeleme, sinyalizasyon
Taşınabilir	Tüketici ve ekipman uygulamaları: taşınabilir aletler, cihazlar, aydınlatma, acil durum aydınlatması, radyo, TV, alarm sistemleri

Kurşun asit aküler, %75 ila %80 gibi yüksek bir elektrik geri dönüş verimliliğine sahiptir, bu da sistemi elektrikli araç ve enerji depolama kullanımı için çekici kılmaktadır. Modifiye edilmiş kurşun asit aküler hem elektrikli hem de hibrit tahrikli araçlar için araştırılmaktadır.

Birçok farklı uygulama alanına sahip olan kurşun asit aküler diğer elektrokimyasal güç kaynakları ile kıyaslandığında daha düşük maliyetli, daha dayanıklı, kimyasal yapısı nispeten daha iyi anlaşılmış ve en önemlisi geri kazanımı kolay yapılabilen akülerdir. Ayrıca Çizelge 2.3'te kurşun asit akülerin avantaj ve dezavantajları görülmektedir.

Çizelge 2.3 Kurşun asit akülerin avantaj ve dezavantajları (Salkind *et al.*2002).

Avantajlar	Dezavantajlar
Düşük maliyetli, bölgesel olarak dünyanın her yerinde üretilebilirler	Deşarj edilmiş bir durumda uzun süreli depolama, elektrotların geri dönüşü olmayan sülfatlaşmaya yol açabilir.
Büyük miktarlarda ve çeşitli boyut ve tasarımları mevcuttur; 1 Ah'den daha küçük boyutlardan birkaç bin Ah'e kadar üretilebilirler	Çok küçük boyutlarda üretimi zordur (500 mAh boyutundan daha küçük)
Hücre bileşenleri kolayca geri dönüştürülür	Nispeten düşük döngü ömrü (50–500 döngü)
Bakım gerektirmeyen tasarımlarda mevcuttur	Sınırlı enerji yoğunluğu — tipik olarak 30–40 Wh/kg
Aralıklı şarj uygulamaları için iyi şarj tutma	Bazı tasarımlarda hidrojen oluşumu patlama tehlikesi oluşturabilir
Kolay şarj durumu göstergesi	Izgara alaşımlarında antimon ve arsenik nedeniyle Stibin (SbH_2) ve Arsin (AsH_3) oluşumu sağlık açısından tehlike oluşturabilir
Yüksek hücre voltajı 2,0 V'lık açık devre voltajı, tüm sulu elektrolit akü sistemlerinin en yüksek olanıdır	
Elektriksel olarak verimli — %70'in üzerinde geri dönüş verimliliği	
Düşük ve yüksek sıcaklık performansı orta derecede iyidir	

2.1.3 Kurşun asit akü çalışma prensibi

Kurşun asit akülerde, pozitif elektrot aktif malzemesi kurşun dioksit (kurşun IV oksit) ve negatif elektrot aktif malzeme ise yüksek yüzey alanlı gözenekli bir yapıda metalik kurşun kullanılır. Pozitif aktif malzeme, kurşun asitli akünün performansını ve ömrünü etkileyen önemli bir faktördür. Elektrolit, tam yüklü bir durumda yaklaşık 1.28 g/cm³ özgül ağırlık veya ağırlıkça %37 asit olan bir sülfürik asit çözeltisidir.

Hücre deşarj olurken her iki elektrot kurşun sülfata (PbSO₄) dönüşür. Şarj esnasında ise tepkimeler tersinirdir.

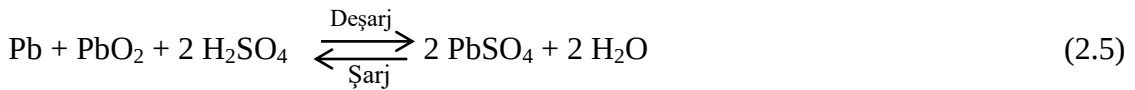
Negatif elektrot;



Pozitif elektrot;



Tüm tepkime;



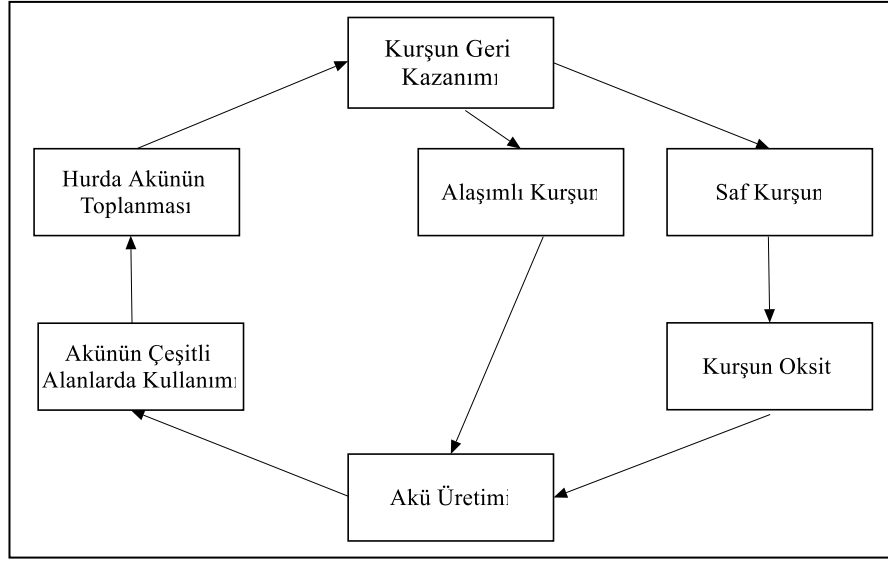
Gösterildiği gibi, pozitif ve negatif elektrotlardaki temel tepkimeler, bir katı hal iyon taşıma veya film oluşturma mekanizması değil, bir çözünme-çökeltme mekanizmasıdır (Ruetschi 1978). Elektrolitteki sülfürik asit, deşarj sırasında tüketilip su üretildiğinden, elektrolit "aktif" bir malzemedir ve akü tasarımları için kapasite sınırlayıcı malzeme olarak bilinir.

Tekrarlanan deşarj ve sarj döngüsünde $PbSO_4$ oluşumu eşik değerini geçer ve hücrenin dibine çöker. Bu aşamada sülfürik asit konsantrasyonu azalmaktadır. Ayrıca pozitif ve negatif plakalar oluşan kurşun sülfat tortuları ile kaplanır ve uygulanan voltaj aküyü tam olarak sarj edemez ve bu nedenle akü ömrü tükenmektedir.

2.1.4 Kurşun Asit Akülerde kullanılan kurşun ve türevleri

Kurşun asit aküler kurşunun farklı bileşik ve alaşımlarından oluşmaktadır. Pozitif ve negatif ızgaralar, kalay (Sn) ve kalsiyum (Ca) içeren kurşun alaşımlarından (Pb-Sn-Ca), kutup başı, negatif-pozitif hücre bağlantıları ise antimon (Sb), arsenik (As), selenyum (Se) içeren alaşımlardan (Pb-Sb-As-Se) oluşmaktadır. Akü içinde bulunan ızgaranın plaka (negatif veya pozitif) haline getirilmesi için kurşun oksit ile kaplanması gerekmektedir. Oksit kaplaması yapılan plakalar içeriğine göre pozitif ve ya negatif plaka şeklinde akü montajında kullanılmaktadır.

Izgaraların kullanılmasında kullanılan kurşun oksit, kurşunun barton pot veya bilyalı değirmen yöntemlerinden biri kullanılarak PbO 'ya dönüştürülmesi ile elde edilmektedir. Şekil 2.2'de kurşunun kullanım ve geri dönüşüm döngüsü verilmiştir.



Şekil 2.2 Kurşunun kullanım ve geri kazanım döngüsü

2.2 Hurda Kurşun Asit Akülerin Geri Kazanımı

Ortalama bir otomobil için kullanılan kurşun asit akü ağırlıkça %65-70 oranında kurşun ve kurşun bileşikler içerir. Kurşun ve bileşiklerinin bileşimdeki oranları akü çeşidine ve kullanım amacına göre farklılık göstermektedir. Atık kurşun pastası, elektrot malzemelerinin (örn. kurşun oksitler) ve sülfürik asit elektrolitlerinin şarj-deşarj işleminden sonra oluşan kahverengi bir bulamaçtır. Kurşun pasta, genellikle %45-60 $PbSO_4$ içerir, %35-40 PbO_2 , %10-15 PbO ve %2-11 Pb . Kurşun pasta, içeriğinde bulunan farklı değerlik durumlarına sahip kurşun oksitler ve büyük miktardaki sülfat varlığı nedeniyle, geri dönüştürülmesi zor bir yapıdadır (Zhang 2013, Zhang *et al.*2016). Çizelge 2.4 ortalama bir hurda akünün içeriğini göstermektedir.

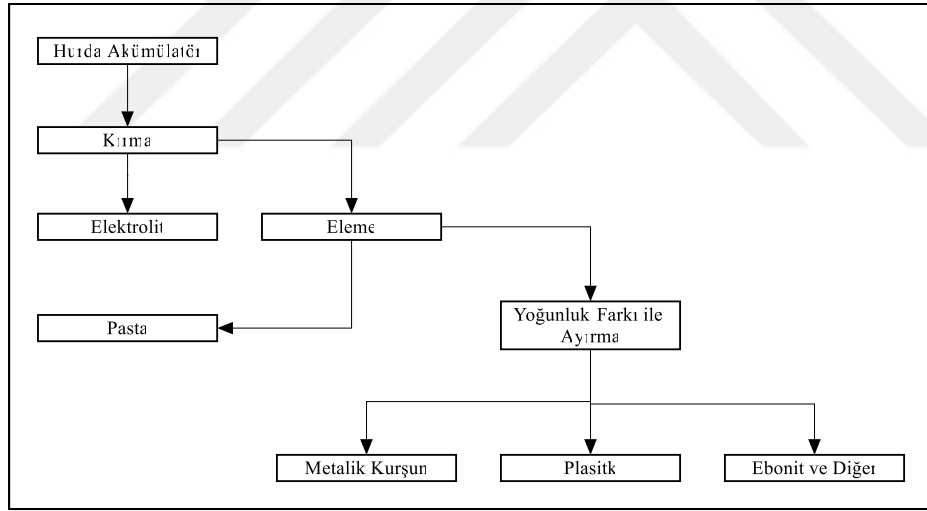
Çizelge 2.4 Bir hurda akünün ortalama içeriği (Salomoni *et al.*2005).

İçerik	%
Metalik Kurşun (Izgara ve Bağlantı Kurşunları)	28-30
Akü Pasta (PbO_2 , $PbSO_4$, $PbO \cdot PbSO_4$)	48-50
Plastik (Polipropilen, Polietilen, PVC)	7-8
Asit H_2O H_2SO_4	12-13
Diğer (Kağıt, Ebonit vb)	0,3-1

Kurşun asit akü, plastik kutu, pozitif-negatif ızgara ve bağlantı kurşunları, aktif malzeme (kurşun pasta, kurşun türevleri) ve elektrolitten oluşmaktadır. Hurda aküler öncelikle fiziksel işlemler ile bileşenlerine ayrıştırılmaktadır. Kırılan bir akünün elektroliti, plastik kasası, metalik kurşun ve pasta kısımları ayrılmaktadır. Plastik kısımlar su üstünde yüzdürme şeklinde ayrılır ve yeniden akü kutusu veya farklı amaçlar için plastik endüstrisinde yeniden kullanılmaktadır.

2.2.1 Hurda Kurşun Asit Akülerin Kırma-Ayırma ve Ön-işlem Süreçleri

Hurda akü geri kazanımı akünün kırılarak bileşenlerine ayrılması ile başlamaktadır. Kırılan akünün öncelikle elektroliti ayrılır bu işlemi sırasıyla plastik, metalik kurşun ve pastanın ayrılması izlemektedir. Şekil 2.3 genel olarak hurda akünün fiziksel ayırma işlemlerini göstermektedir.



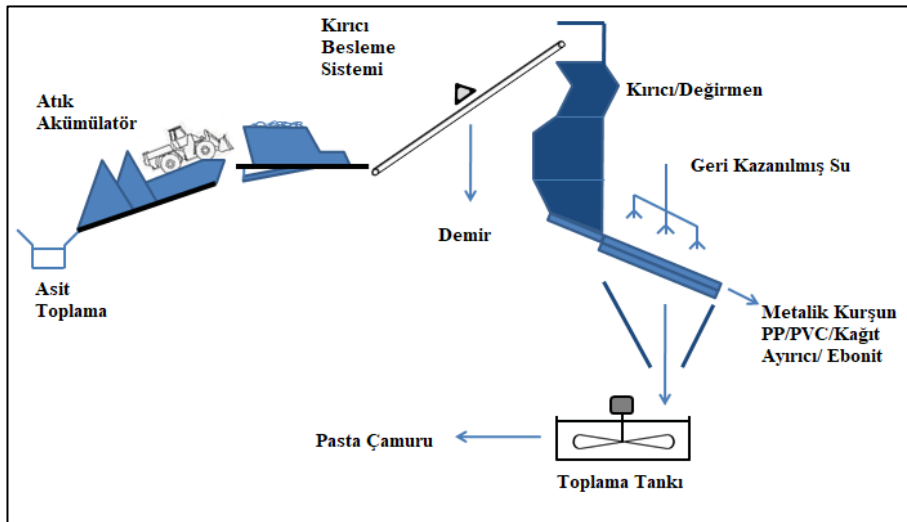
Şekil 2.3 Genel hurda akü kırma-ayırma süreçleri

Hurda akülerin kırma, yıkama ve ayırma süreçleri fiziksel prensiplere dayanır ve genellikle birbirini takip eden işlemler şeklindedir. Hurda aküden kurşun geri kazanım endüstrisinde hurdanın bileşenlerine ayrılması temelde aynı prensiplere göre yapılmasına rağmen endüstriyel tesislerde bazı farklılıklar mevcuttur. Ayrıştırma işlemlerini yapmanın birçok yolu vardır, ancak en yaygın yaklaşım çekiçli kırıcı veya silindirli kırıcılardır (Stevenson 2004).

Türkiye’de kurulu tesislerin birçoğunda hurda aküler çekiçli kırıcılardan geçirilerek bileşenlerine ayrılmaktadır. İlk ayırma işleminde elde edilen elektrolit nötralize edilerek deşarj edilmektedir. Plastik bileşenler ise plastik geri dönüşümü yapan tesislere gönderilmektedir. Hurda aküden ayrılan metalik kurşun ve kurşun pasta pirometalurjik olarak kurşun üretiminde kullanılmaktadır. Kurşun üretim süreçleri bir sonraki bölümde detaylı olarak tartışılacaktır.

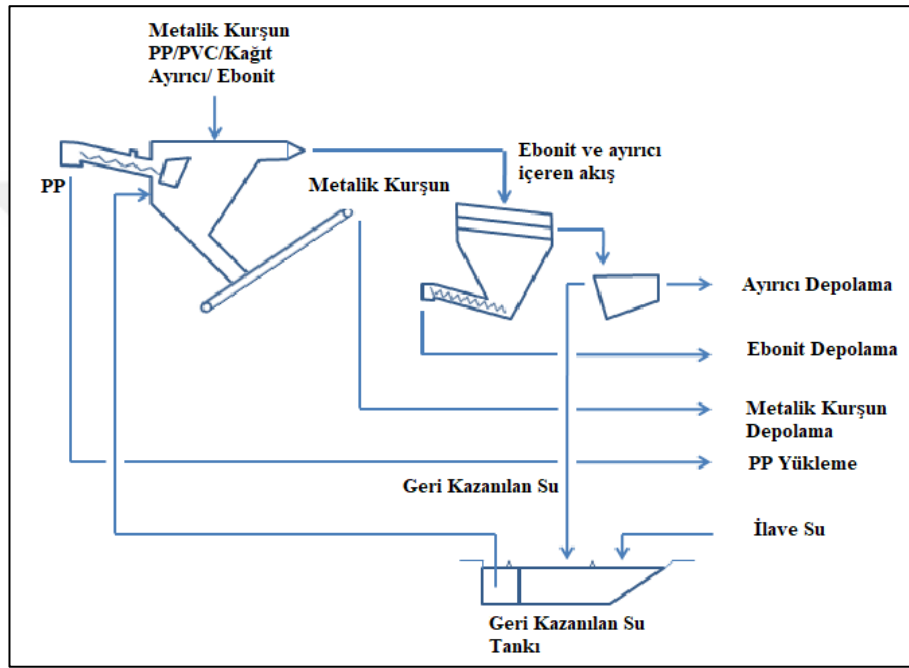
Bazı endüstriyel tesislerde, ayırma işlemi öncesinde akü içerisindeki elektrolit boşaltıldıktan sonra, bileşenleri birbirinden ayırmak için akü hurdası elle kırılmaktadır. Bu şekilde kurşun-antimon alaşımlı metal plakalar, kurşun sülfat ve kurşun oksit içeren pasta birbirinden ayrılmaktadır. Bunun nedeni ise metalin çeşitli safsızlıklardan (özellikle antimon) arındırılarak kurşun üretimi gerçekleştirmektir (Vaysgant *et al.*1995).

Engitec Impianti şirketinde hurda akülerin geri dönüşüm süreci, parçalanması ayrılması ve sodyum sülfat üretimi gibi aşamalardan oluşmaktadır. Şekil 2.4’te gösterildiği üzere kırıcı sistemine beslenen aküler çekiçli kırıcılarda parçalanarak bir eleme sistemine gönderilir.



Şekil 2.4 Engitec Impianti S.P.A. isimli şirkete ait kırma sistemi (Reynols *et al.*1990).

Eleme sisteminde akü pastası ve sülfürik asit toplama tankına, metalik kurşun, polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), ebonit ve ayırıcı kâğıtlar gibi bileşenler hidrodinamik ayırma sistemine gönderilmektedir. Şekil 2.5'te gösterilen sistemde ise plastik bileşenler suda yüzdürülerek toplanır, metalik kurşunlar ise suda çöktürülerek ayrılmaktadır. Ayrıca ayırma işlemleri sonunda sistemdeki su yeniden kullanılmak üzere dinlendirme tanklarında toplanmaktadır (Reynols *et al.*1990).

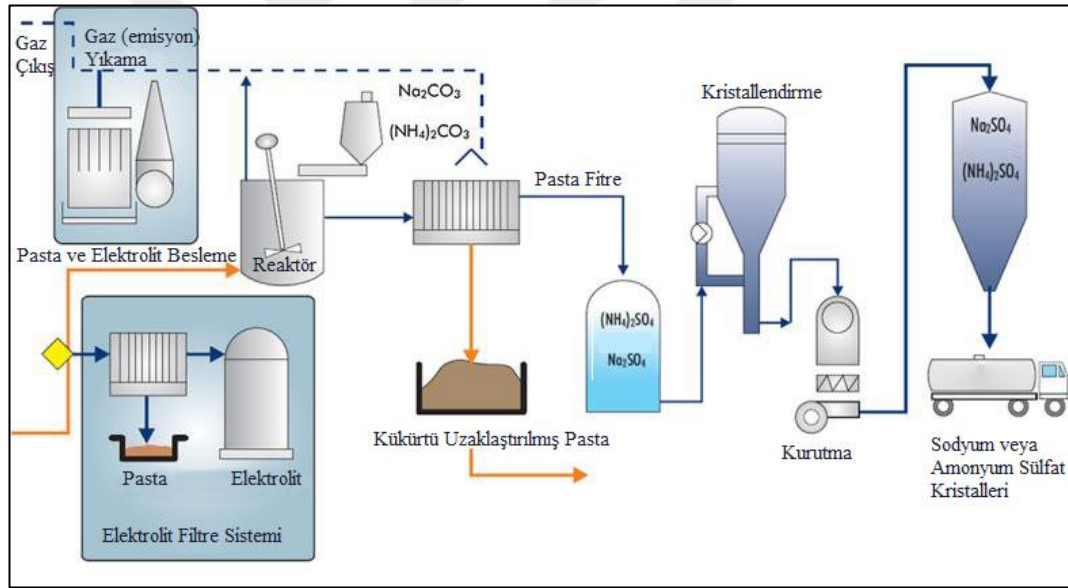


Şekil 2.5. Engitec Impianti S.P.A. isimli şirkete ait hidrodinamik ayırma sistemi (Reynols *et al.*1990)

Akü pastasının (kurşun sülfat, kurşun II oksit, kurşun IV oksit) pirometalurjik süreçlerde ergimeyi kolaylaştırmak için akülerin pasta kısmından kükürt sıklıkla çıkarılır. Pastadan kükürt giderme, bir reaktifin eklenmesiyle kurşun sülfatın kurşun karbonatlarla reaksiyonuna dayanmaktadır. En yaygın kullanılan reaktif sodyum karbonattır ve reaksiyon şu şekildedir:



Kükürt giderme akü elektroliti yani sülfürik asit ortamında yapıldığı için kalan asidi nötralize etmek için de fazla miktarda karbonata ihtiyaç vardır. Kükürtü giderilmiş pasta yaklaşık %0,5 çözünmeyen kükürt ve %1,5 ila %2,5 sodyum içermektedir. Kullanılabilecek başka bir reaktif ise amonyum karbonattır. Reaktör tasarımı daha karmaşıktır ancak bazı ülkelerde gübre üretiminde kullanılan amonyum sülfat pazarı, deterjan ve cam üretiminde kullanılan sodyum sülfattan daha geniştir (Olper and Maccagni 2009). Sodyum karbonat yerine sodyum hidroksit de kullanılabilir, bu da karbonat yerine kurşun oksit oluşmasına neden olmaktadır (Stevenson 2004). Ortaya çıkan sodyum veya amonyum sülfatın çözeltiden ayrılması gerekmektedir ve bu da çözeltideki suyun buharlaştırılması ve kristalleştirme yoluyla sağlanmaktadır. Buharlaştırılan su daha sonra kırıcıya geri gönderilmektedir. Şekil 2.6'da kükürt giderme için bir akış şeması verilmiştir.

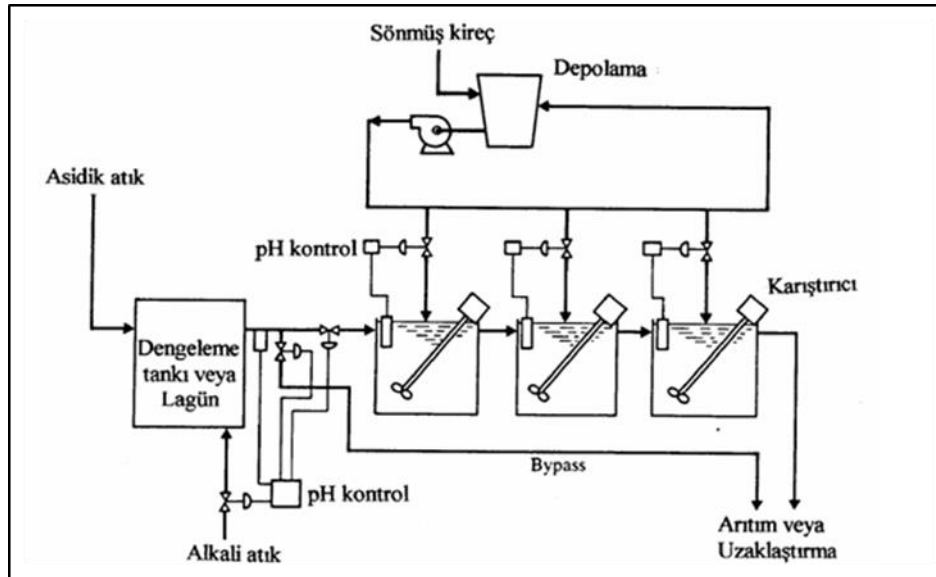


Şekil 2.6 Engitec firmasına ait kükürt giderme sistemi akış şeması (Blanpain *et al.* 2014).

Kükürt giderme işlemi yapılmayan tesis ve işletmelerde hurda akü içerisindeki sülfürik asit ihtiva eden elektrolit farklı yöntemlerle nötralize edilmektedir. Genellikle sülfürik asit, alkali ve toprak alkali metal tuzlarının tepkimesi ile nötrleştirilmektedir.

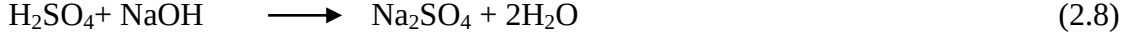
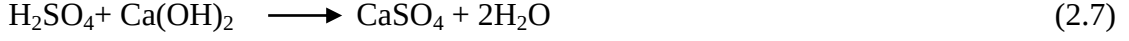
Atık sülfürik asidin kimyasal arıtımı için, atık aside bir nötrleştirme maddesinin eklenmesi ve çökeltme işleminden oluşan bir yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan nötrleştirici maddeler, sodyum hidroksit ve sodyum karbonat gibi sodyum bileşiklerini ve kalsiyum oksit, kalsiyum hidroksit ve kalsiyum karbonat gibi kalsiyum bileşiklerini içerir. Nötrleştirici seçiminde çözünürlük, kullanım kolaylığı ve ekonomik verimlilik dikkate alınmaktadır (Kim *et al.* 2004).

Sodyum bileşikleri, suda kolaylıkla çözünmeleri ve iyi reaktiviteye sahip olmaları nedeniyle kullanım kolaylığı avantajına sahiptir, ancak pahalı olmaları nedeniyle arıtma koşullarına göre seçici olarak kullanılmaktadırlar. Kalsiyum bileşikleri, sodyum bileşiklerinden çok daha ucuzdur, ancak düşük çözünürlükleri nedeniyle dezavantajları vardır. Örnek olarak kalsiyum karbonat, çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle ince toz veya bulamaç formunda kullanılmaktadır. Nötralize edilen atık su çeşitli çöktürme ve arıtma işlemlerinden geçirildikten sonra deşarj edilmektedir (Kim *et al.* 2004). Şekil 2.7’de yaygın olarak kullanılan kimyasal atık su arıtma işlemleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Hurda akü geri kazanım tesisleri için kimyasal atık su arıtma süreci şematik gösterimi (Öztürk 2005).

İşlenmeden önce akülerdeki serbest asit boşaltılır ve bu, ayrı bir tesise pompalanmaktadır. Çoğu tesiste asit, kalsiyum veya sodyum hidroksit ile nötralize edilir.



Eşitlik 2.7'de gösterilen tepkimeye göre üretilen alçı güvenli bir depolama sahasına atılırken, genellikle hafif alkali olması gereken su kanalizasyona gönderilmektedir. Sodyum hidroksit kullanılan süreçlerde, çevresel gereksinimlere bağlı olarak, sodyum sülfat bir kanalizasyona gönderilmekte veya bir buharlaştırıcı/kristalizasyon işlemi yoluyla katı olarak geri kazanılmakta ve deterjan gibi kullanımlar için satılmaktadır (Stevenson 2004).

2.2.1.1 Hurda Kurşun Asit Akülerden Kurşun Üretim Süreçleri

Hurdaya ayrılmış bir akünün pasta diye adlandırılan kısmı kurşun sülfat (PbSO_4), kurşun II oksit (PbO), kurşun IV oksit (PbO_2) ve kurşun (Pb) içermektedir. Bu karışımdan kurşun (Pb) elde etmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler pirometalurjik ve elektrometalurjik yöntemler olarak incelenecektir. Bu bölümde geri kazanım teknolojileri tartışılacaktır. Teknoloji seçimi, hurda akünün geri kazanım yöntemi, operasyonun büyüklüğü, hurdanın kaynağı, pazarı ve bölgenin teknolojik kapasitesi dahil olmak üzere bir dizi öğeye bağlıdır. Üç ana yöntem vardır: (1) herhangi bir kırma ayırma (ön işlem) yapılmadan geri kazanım, (2) kükürt giderme olmadan geri kazanım ve (3) kükürt giderme ile geri kazanım. Tüm süreçlerde kurşun bileşiklerinin (sülfat, oksit veya karbonatlı bileşiklerin) indirgenmesi temel kimyasal tepkimeyi oluşturmaktadır (Blanpain *et al.* 2014).

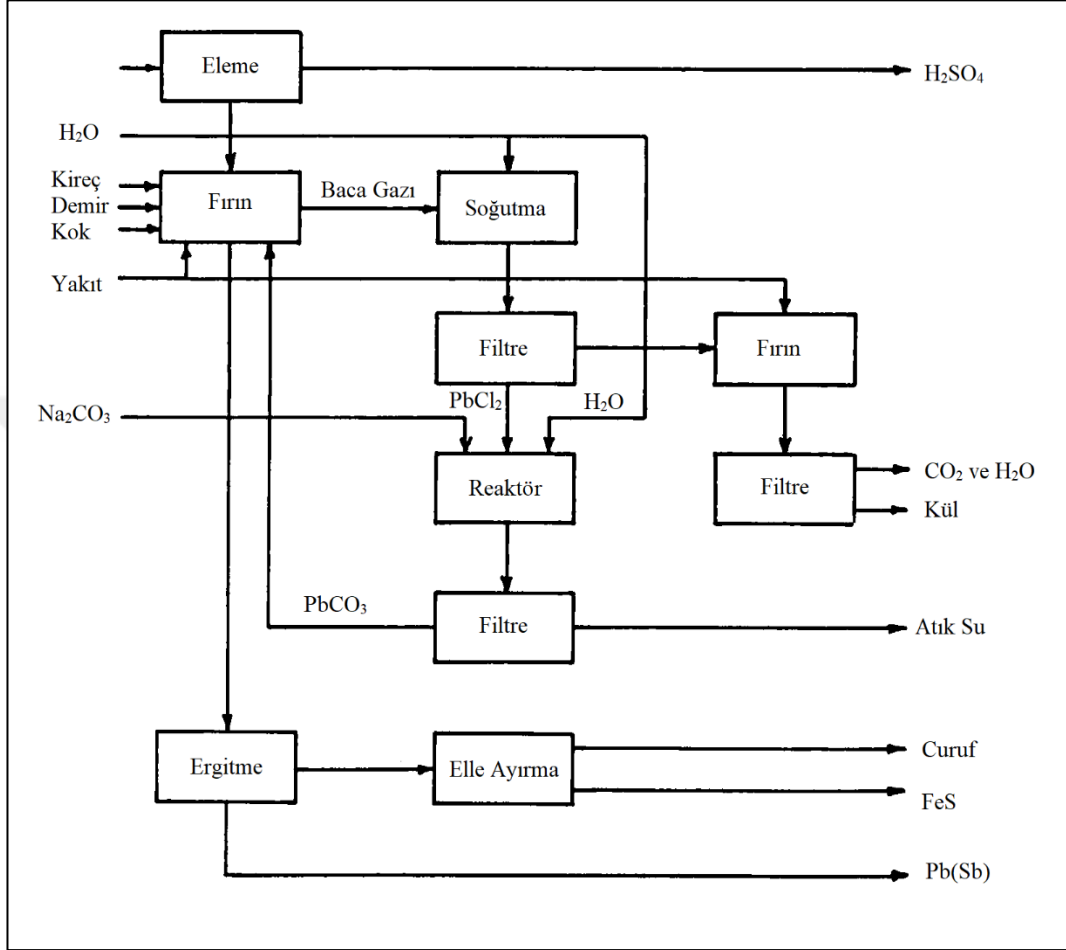
2.2.1.2 Pirometalürjik yöntemlerle kurşun üretimi

Pirometalürjik yöntemler birincil kurşun üretim süreçleri esas alınarak döner fırın, reverber fırın ve oksijen teknolojileri ile geliştirilmiştir (Sönmez 2006). Pirometalürjik yöntemler arasında benzer olsa da ön işlem süreçleri ile birbirinden ayrılırlar. Her geri kazanım tesisi kendine özgü bir çalışma şekline sahip olsa da, tüm ikincil kurşun tesisleri benzer çıktılar üretmektedir. Bunlar, külçe kurşun, cüruf ve bazı süreçlerde ise kompleks yapılu kükürt matları veya arsenikli atıklardır (Stevenson 2004.)

Kurşun-asit akülerden kurşunun geri kazanılmasına yönelik en basit işlemlerden biri, Varta tarafından geliştirilen ve işletilen pirometalürjik işlemdir. İşlem aşamaları Şekil 2.8'de şematik olarak gösterilmektedir. Hurda aküler, elektroliti boşaltıldıktan sonra kurşun bileşiklerini metalik kurşuna ve sülfatı da demir sülfüre dönüştürmek için indirgeyici koşullar altında çalıştırılan bir yüksek fırına beslenmektedir. Fırının alt kısmından alınan, hepsi mekanik olarak yoğunluk farkı ile ayrılabilen, erimiş kurşun, demir sülfür ve cüruf karışımıdır. Antimonlu kurşun rafine edilmek üzere kurşun saflaştırma tesisine gönderilmektedir. Demir sülfür bu şekilde bertaraf edilebilir veya demir ve sülfürik asidin geri kazanılması için yeniden işlenebilir. Yüksek fırından çıkan atık gazlar, polivinil klorür bozunma ürünleri ile kurşun arasındaki reaksiyon sonucu oluşan organik buhar ve bir miktar kurşun klorür içermektedir. Atık gazlar, kurşun klorürün geri kazanılması için kısmi söndürme ve filtrelemeye tabi tutulmaktadır. Kurşun klorür, kurşun karbonata dönüştürülerek ve kurşunun geri kazanılması için yüksek fırına geri gönderilmektedir. Cürufun bir kısmı fırına geri döndürülebilmektedir ancak süreç içerisinde inert malzemelerin aşırı birikmesini önlemek için çoğunun prosesten uzaklaştırılması gerekmektedir (Bro and Levy 1994). Bu süreç sadece ilgili şirkette değil Avrupa'nın farklı ülkelerinde de kullanılmaktadır (Laubertova *et al.* 2017).

Avrupa'da uygulanan bir başka üretim sürecinde ise kırılan hurda akülerin elektroliti ayrıldıktan sonra kurşun içerikli hammadde yüksek fırına beslenmektedir. Fırının enerjisi, (muhtemelen önceden ısıtılmış veya oksijenle zenginleştirilmiş) fırına beslenen kokun ateşlenmesiyle sağlanır. Fırın beslemesi, kok, demir hurdası, hurda akü ve kablo

kurşunu veya rafineri cürufları gibi diğer geri dönüştürülebilir malzemelerden oluşmaktadır.



Şekil 2.8 Basitleştirilmiş Varta yöntemi akış şeması (Bro and Levy 1994)

Fırına beslenen malzemeler, aşağı doğru ilerledikçe sıcak hava üfleme kanalları (tuyer) sayesinde oluşan sıcak gazlar tarafından kademeli olarak ısıtılmaktadır. Plastikler yavaş yavaş artan sıcaklıkla pirolize uğrar veya parçalanır ve büyük bir kısmı uçucu ve karmaşık organik bileşikler halinde buharlaşır, oluşan organik gazları ortadan kaldırmak için sonradan yakma gerekmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda, yani fırının daha derinlerinde, $PbSO_4$ ve PbO 'nun demir (Fe) ve karbonmonoksit (CO) gazı tarafından ayrışması ve indirgenmesi gerçekleşmektedir. Fırına hurda aküler ile beslenen metalik demir, tepkime 2.9'da gösterildiği gibi $PbSO_4$ ile tepkimeye girmektedir.

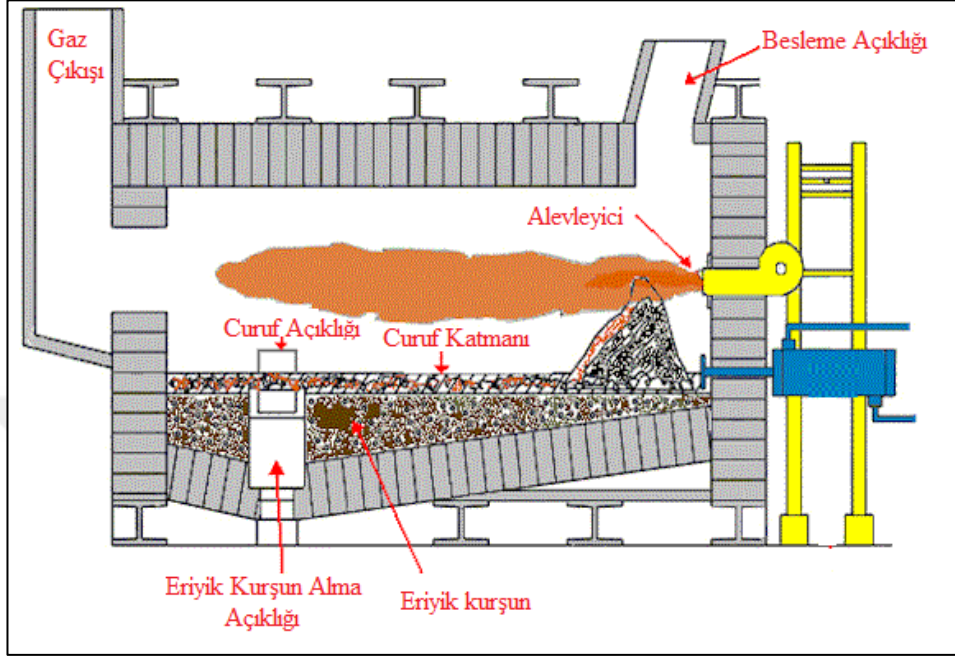


Bu tepkimede, farklı metalurjik işlemlerde kullanılmak için satılan bir mat FeS üretilmektedir. Kurşun kayıpları yüzde birkaç ile sınırlıdır ve toplam kükürt girdisinin yüzde doksan beşi matta tutulmaktadır. Geriye kalan kükürt fırından SO₂ gazı olarak çıkar ve gaz temizleme bölümünde temizlenmektedir. Yüksek sıcaklıkta kireç enjeksiyonu SO₂ emisyonlarını azaltır. Soğutma ve tozsuzlaştırmanın ardından gazlar bir baca aracılığıyla serbest bırakılmaktadır. Mat ve filtre tozlarının daha fazla işlenmesi gerekmektedir. Mat, diğer pirometalurjik süreçlerde işlenmektedir. Filtre tozundaki kurşun fraksiyonu fırına geri dönüşümü zorunlu kılmaktadır ve klor içeriği nedeniyle ilk önce hidrometalurjik olarak arıtılması gerekmektedir (Kunicky 2013).

Yukarıda detaylandırılan yöntemlerde hurda akülerden kurşun geri kazanımında herhangi bir ayırma işlemi yapılmamaktadır. Fırında indirgeyici madde olarak kok veya kömür yerine polipropilen kasalar, ayırıcılar (pozitif ve negatif plaka ayırıcıları) ve diğer plastik malzemeler kullanılmaktadır (Stevenson 2004). Genellikle bu süreçlerde yüksek fırınlar (shaft/blast furnace) kullanılmaktadır.

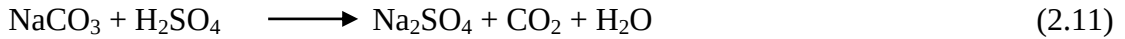
Akü pastasında kükürt uzaklaştırılmadan uygulanan yöntemler genel olarak izabe işlemlerine göre ayrılmaktadır. Bir diğer geri kazanım yönteminde ise yansımali (reverberatory) ve kısa döner fırınlar veya bu iki fırının kombinasyonu kullanılmaktadır. Şekil 2.9 ve 2.11’de yansımali ve döner fırınların şematik gösterimi verilmiştir. Hurda aküler bileşenlerine ayrıldıktan sonra kurşun içerikli kısımlar kok veya kömür ile karıştırılarak yansımali fırınlara beslenmektedir. Fırın, kükürtü SO₂’ye dönüştüren ve beslemedeki bazı alaşım elementlerini de cüruf fazına oksitleyen hafif oksitleyici koşullar altında çalıştırılmaktadır. Fırında kok veya kömür, cürufun PbO içeriğini azaltmaya yardımcı olurken, kolayca rafine edilebilen düşük safsızlık içeren külçe kurşun elde edilmektedir. Yansımali fırından gelen cüruf genellikle %30-55 oranında kurşun ve beslemedeki antimon, arsenik ve kalayın çoğunu içermektedir. Cürufta kalan kurşun ve diğer elementlerin geri kazanılması için bu tip fırınlar ikinci bir fırın sistemi ile birleştirilmektedir (Prengaman and Mirza 2017). Kükürt giderme yapmadan uygulanan geri kazanım yöntemlerinde yansımali fırınlara ilave olarak kısa döner

fırınlarda kullanılmaktadır. İşlemler sırasında açığa çıkan emisyonlar torba filtrelerden geçirilerek baca yardımıyla atmosfere verilmektedir.



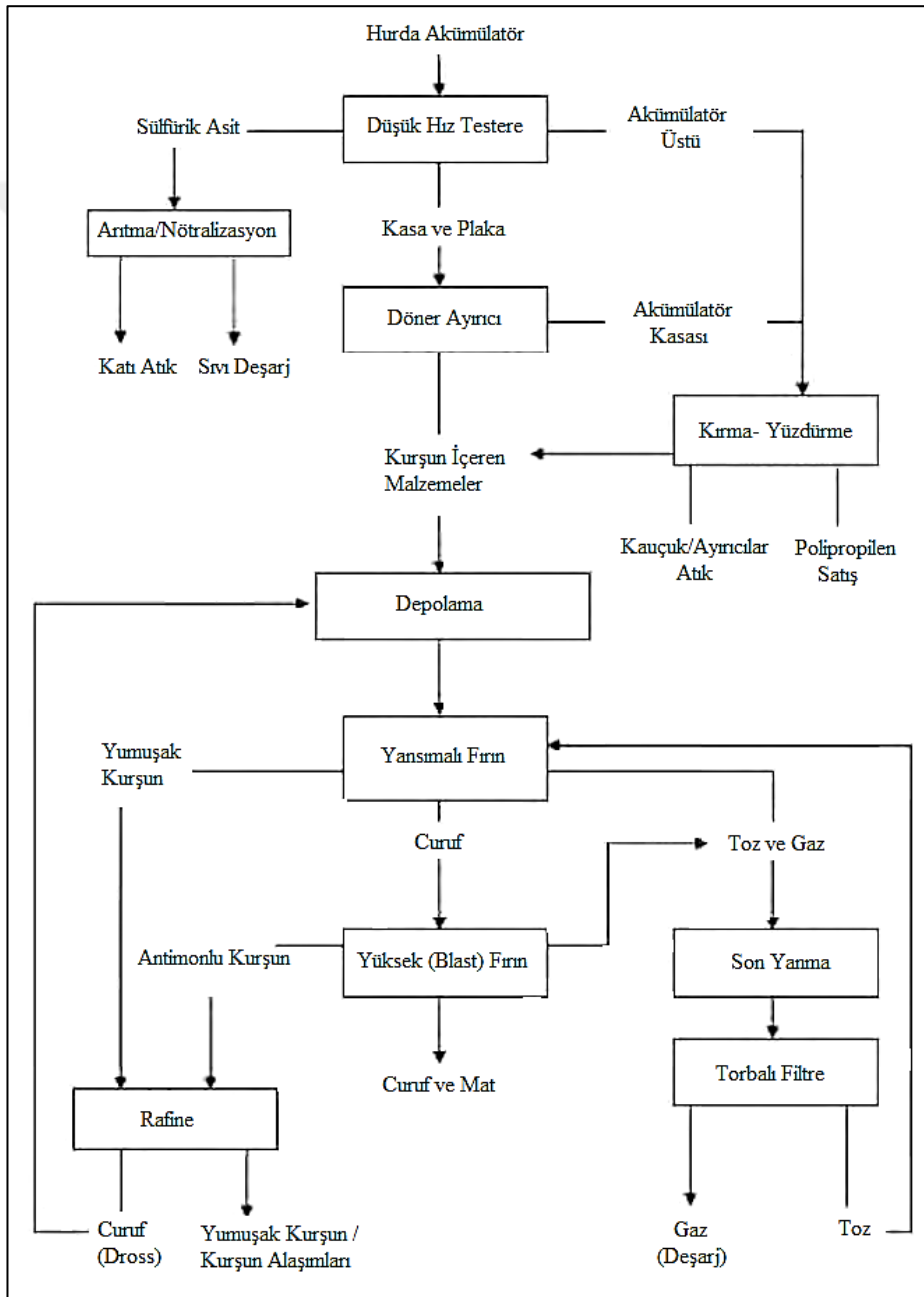
Şekil 2.9 Yansızlı Fırın Örneği (U.S. Department Of Labor 2024)

Kükürt giderme işlemleri Engitec firması tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde kırılan hurda aküler ıslak eleme yöntemiyle elenerek akü pastası ve sülfürik asit tanklarda toplanarak sodyum hidroksit veya soda külü Na_2CO_3 ile tepkimeye girmesi sağlanmaktadır. Yaklaşık 8 saatlik tepkime sürecinin sonunda ısı $50\text{-}55\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaşmaktadır (Olper and Asano 1989). Tepkime sonrası oluşan ürünler PbCO_3 ve Na_2SO_4 'tür.

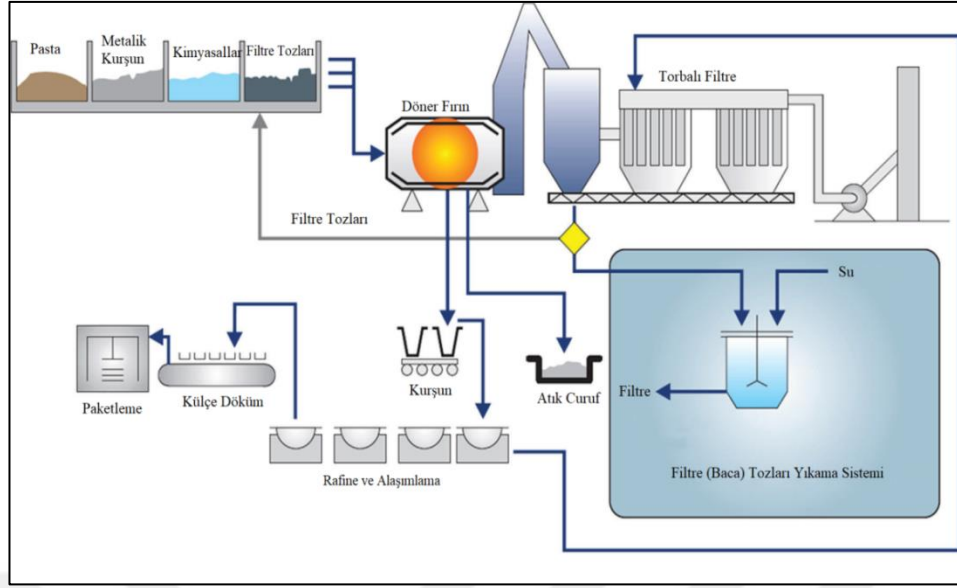


Kükürtten arındırılmış olan kurşun pasta döner fırınlar yardımı ile kurşuna dönüştürülmektedir. Döner fırında kurşun üretim süreci yansızlı fırınlardaki gibi kesikli bir süreçtir yani fırının kapasitesi kadar hammadde fırına beslenerek metalik

kurşun oluşana kadar fırın çalıştırılmaktadır. Fırının yakma sisteminde kullanılan yakıt genellikle hava veya oksijenle zenginleştirilerek kullanılmaktadır. Fırın, genellikle özel bir besleyiciyle ön açıklıktan beslenmektedir. Besleme sistemlerinde taşıma bantları, vidalı taşıyıcılar titreşimli taşıma sistemleri veya iş makineleri kullanılmaktadır (Blanpain *et al.* 2014). Besleme, kurşun pasta, metalik kurşun, kurşun içeren çeşitli cüruflar ve demir, kok tozu, eritken (flux) maddeler içermektedir.



Şekil 2.10 Yansımali fırın akış şeması (Queneau *et al.*2015)



Şekil 2.11 Engitec firmasına ait döner fırın akış şeması (Blanpain *et al.*2014).

Döner fırınların çoğunda kullanılan cüruf $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ matıdır. Demir, kokla birlikte indirgeyici madde olarak eklenmekte ve oksit cüruf-mat kombinasyonu üretilmektedir. Soda mat cürufunun ergime noktası, silikat cüruflarının ergime sıcaklığı olan $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ile kıyaslandığında $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında bir erime noktasına sahiptir, böylece ergitme süresi daha kısadır. Bir döner fırın, metalik ve hurda kurşun, filtreye tozları, akü pastası, kurşun saflaştırma sırasında elde edilen cüruflar ve bunların çeşitli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen bir kombinasyon ile çalıştırılabilir. Ayrıca döner fırınlarda yüksek saflıkta kurşun, düşük veya yüksek oranda antimon içeren kurşun, bakır matı ve yüksek kalay içeren kurşun külçesi üretebilmektedir. Döner fırınların boyutları 3 ile 10 m^3 arasında değişir ve metal içeriğine bağlı olarak şarj başına 3 ila 30 ton arasında üretim yapılmaktadır (Stevenson 2004). Döner fırında gerçekleşen muhtemel tepkimeler;



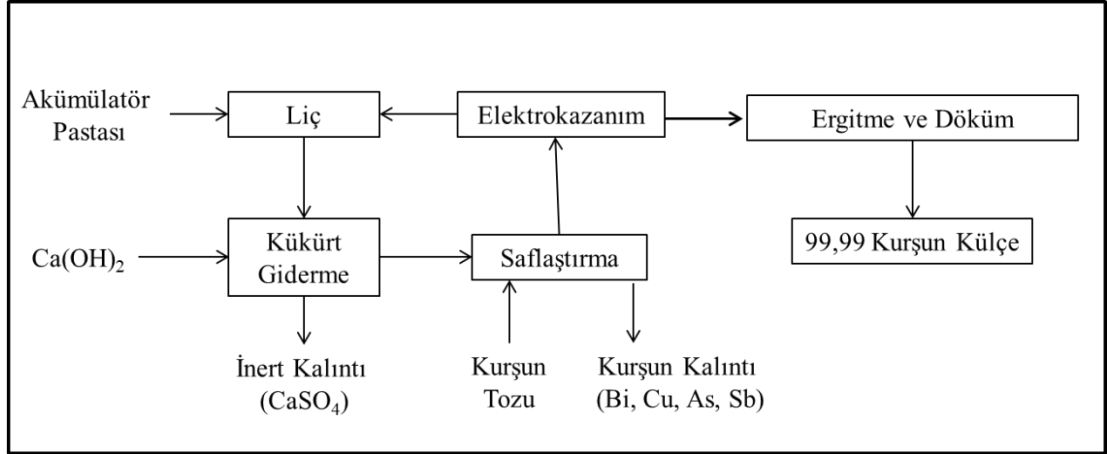


Döner fırından çıkan atık cüruf genel olarak düşük seviyelerde (%2-4) kurşun içermektedir. Bazı endüstriyel tesislerde, kurşun ve eriyik cüruf aynı anda fırından alınarak katılaşma sonrasında birbirlerinden ayrılmaktadır. Hurda akülerin pirometalurjik olarak işlenmesinde, fırın ve ateşleyici tasarımları, besleme ve kurutma sistemleri, malzeme taşıma, havalandırma, torba filtreler, gaz (emisyon) yıkayıcılar, ıslak elektrostatik çökticiler gibi çevreci teknolojiler geliştirilmektedir (Prengaman and Mirza 2017).

2.2.1.3 Elektro-Hidrometalurjik yöntemlerle kurşun üretimi

Pirometalurjik ergitme işlemleri kullanılarak hurda akü pastasından kurşunun geri kazanılmasında çeşitli zorluklar vardır. Karbon dioksit CO₂ ve kükürt dioksit SO₂ emisyonlarına ek olarak cüruf, baca tozu vb. gibi uygun şekilde bertaraf edilmesi gereken başka atıklarda üretilmektedir. SO₂'nin yakalanması ve bir yıkayıcı oksidasyon sistemi yoluyla sülfata dönüştürülmesi ve alçı, sodyum sülfat veya amonyum sülfat gibi bir sülfat tuzu halinde çöktürülmesi gerekmektedir. Pirometalurjik yöntemler ile ilgili zorlukların üstesinden gelmek ve yüksek saflıkta kurşun üretmek üzere elektrolitik rafinasyon yöntemleri geliştirilmiştir (Prengaman and Mirza 2017). Elektro-hidrometalurjik yöntemler genel olarak akülerden elde edilen kurşun pastanın çeşitli kimyasallar ile çözündürülmesi ilkesine dayanmaktadır. Endüstriyel olarak kullanılan bazı yöntemler bu bölümde incelenecektir.

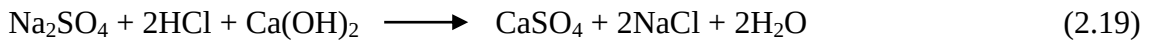
Placid yönteminde hurda akü pastası klorür liçi olarak bilinen metotla hidroklorik asit HCl ile çözünür hale getirilmektedir. Elde edilen kurşun klorür çözeltisinden elektroliz hücresinin katotunda metalik kurşun toplanmaktadır (Diaz and Andrews 1996, Andrew *et al.*2000). Elektroliz esnasında açığa çıkan klor iyonları, suyun elektrolizi ile açığa çıkan ve bir membran yardımıyla katolite geçirilen hidrojen iyonları ile tepkimeye girerek oluşan HCl yeniden çözündürme havuzuna gönderilmektedir. Şekil 2.12 ve 2.13'te Placid yöntemine ait akış şeması ve elektroliz hücresinin gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.12 Placid yöntemi akış şeması

Akü pastasının HCl ile tepkimesinden sadece çözünür $PbCl_2$ değil aynı zamanda sodyum sülfat Na_2SO_4 'te elde edilir. Bu önce hidroklorik asidin fazla miktarda $Ca(OH)_2$ ile nötrleştirilmesi sonucunda kalsiyum klorür $CaCl_2$ ve su oluşturulmasıyla alçı taşına $CaSO_4$ dönüştürülmektedir. $CaCl_2$, $CaSO_4$ olarak çöktirmek için Na_2SO_4 ile tepkimeye sokularak tuz $NaCl$ elde edilmektedir. $NaCl$ 'da liç banyosuna katkı maddesi olarak geri gönderilmektedir (Diaz and Andrews 1996).

Liç tepkimeleri;



Saflaştırma tepkimesi,



Tepkime (2.16) göre oluşan $PbCl_2$ çözeltisine saf kurşun tozu eklenerek metalik safsızlıkların çöktürülmesi sağlanmaktadır. Elektroliz hücresinde oluşan tepkimeler;

Katodik;



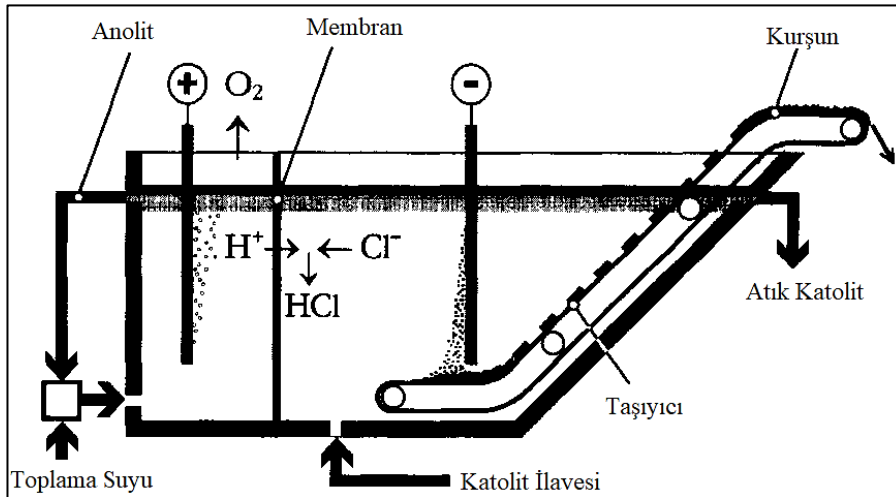
Anodik ;



Toplam tepkime;



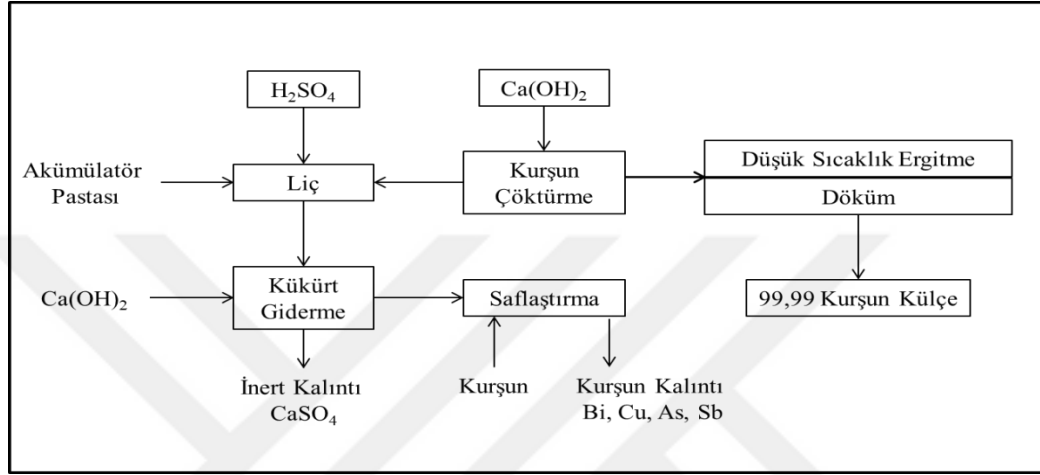
Kurşun üretimi yukarıdaki tepkimelere göre gelişmektedir. Placid yöntemi pilot ölçekte tasarlanmış bir yöntemdir. Günlük üretim kapasitesi yaklaşık 400 kg ve kurşun saflığı %99,99'un üzerine kadar çıkabilmektedir (Diaz and Andrews 1996).



Şekil 2.13 Placid elektrolit hücresi (Diaz and Andrews 1996)

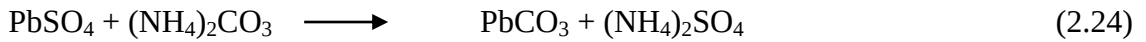
Laboratuvar ölçeğinde tasarlanan bir diğer süreç ise şekil 2.14'te gösterilen Plint sürecidir. Bu süreç Placid sürecine çok benzemektedir (Frías *et al.* 2000, Díaz *et al.* 2001). Aralarındaki tek fark, elektrokazanım yerine çökeltme adımının kullanılmasıdır.

Kurşun hidroksit ürünü önce ayrıştırılmaktadır ve daha sonra saf kurşun elde etmek için sıcak kömürle tepkimeye sokulmaktadır. Bu işlem, döküm ve alaşımlama için gereken sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Üretilen kurşunun geri kazanım yüzdesi ve saflığı, liç ve saflaştırma işlemi Placid yöntemiyle aynıdır. (Agrawal *et al.* 2004).

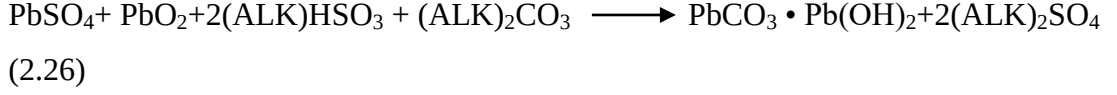
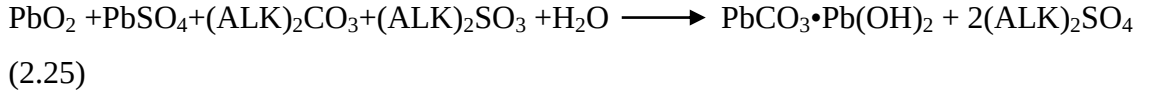


Şekil 2.14 Plint süreci diyagramı

1980'lerin başında Prengaman ve McDonald tarafından hurda akü pastasından metlik kurşun elde etmek için RSR olarak bilinen elektrometalurjik bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde pasta içeriğinde bulunan $PbSO_4$ 'ın, amonyum karbonat $(NH_4)_2CO_3$ ile tepkimesiyle aşağıdaki eşitliğe göre $PbCO_3$ ve amonyum sülfat elde edilmektedir (Prengaman 1995).



Bu işlemde kükürt uzaklaştırmak için lityum, sodyum ve potasyum gibi diğer alkali karbonatlar da kullanılabilir. RSR yönteminde PbO_2 iki yöntemle çözünür hale getirilebilmektedir. PbO_2 , Eşitlik 2.25 ve 2.26' ya göre $PbSO_4$ üretmek üzere PbO_2 ile reaksiyona giren alkali karbonat veya amonyum karbonat çözeltisine SO_2 ilave edilerek yapılmaktadır. Çözeltiye SO_2 ilave edildiğinde oluşan alkali sülfid ve bisülfidler PbO_2 'in indirmesine neden olarak $PbSO_4$ oluşturmaktadırlar.



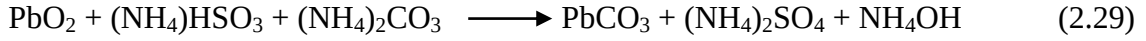
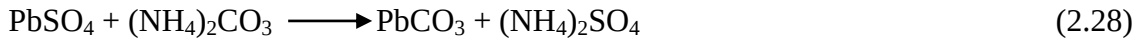
Tepkime sonrasında sülfid veya bisülfidler sülfatlara oksitlenir ve kurşun, PbCO_3 veya $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ kompleksi şeklinde çökmektedir. PbO_2 'in indirgenmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise kurşun pastanın 290 °C 'ye ısıtılmasıdır. Bu şekilde pastada az miktarda bulunan organik bileşikler PbO_2 'i daha kolay çözünebilen PbO 'e dönüştürmektedir. Düşük sıcaklıkta yapılan bu ayrışma işlemi, hem sonraki elektro kazanım süreçlerinde su dengesine yardımcı olmakta hem de kurşun buharı oluşumunu önlemektedir (Prengaman 1995).

PbCO_3 , $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ve PbO 'e dönüştürülen kükürtten arındırılmış pasta, H_2SiF_6 (fluosilik asit) veya HBF_4 (fluoborik asit) içinde çözündürülmektedir. Çözündürme işlemi sırasında pastada bulunabilen demir (Fe), kalay (Sn), bakır (Cu), antimon (Sb) iyonları da çözeltiye geçmektedir. Elektrolit içeriği 70-200 g/l kurşun ve 50 g/l serbest asit içermektedir. Ayrıca elektrolitten flor iyonlarının ayrılarak hidrojen florür HF oluşturmasını engellemek için borik asit (H_3BO_3) eklenmektedir. İşlem sırasında anotta PbO_2 oluşumunu engellemek için bir miktar arsenik (As) tozu kullanılmaktadır. Üretilen kurşun katot, az miktarda Sb, Cu, Sn, Se, Fe ve diğer safsızlıkları içermektedir. Elde edilen kurşun, akü alaşımlarında kullanılmak üzere daha yüksek saflığa ulaşabilmesi için eritilmesi ve rafine edilmesi gerekmektedir. RSR sürecinde, aynı zamanda çözünmeyen kurşun bileşikler de içeren az miktarda liç kalıntısı, bir pirometalurjik fırında işlenmektedir (Prengaman 1995).

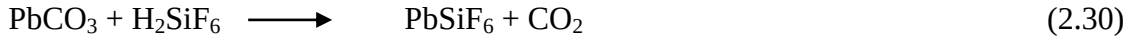
Cole et al. (1985) tarafından hurda akü pastasının elektrokazanımı araştırılmıştır. Bu yöntem aynı zamanda Bureau Of Mines yöntemi olarak bilinmektedir ve RSR sürecine benzer tarafları mevcuttur (Cole et al. 1985, Prengaman 1995). PbCO_3 'ün H_2SiF_6 ile liçi sırasında, PbO_2 'i azaltmak için çözeltiye ince kurşun tozu ilave edilmekte ve aşağıdaki tepkime yoluyla liç işlemine hazır hale getirilmektedir.

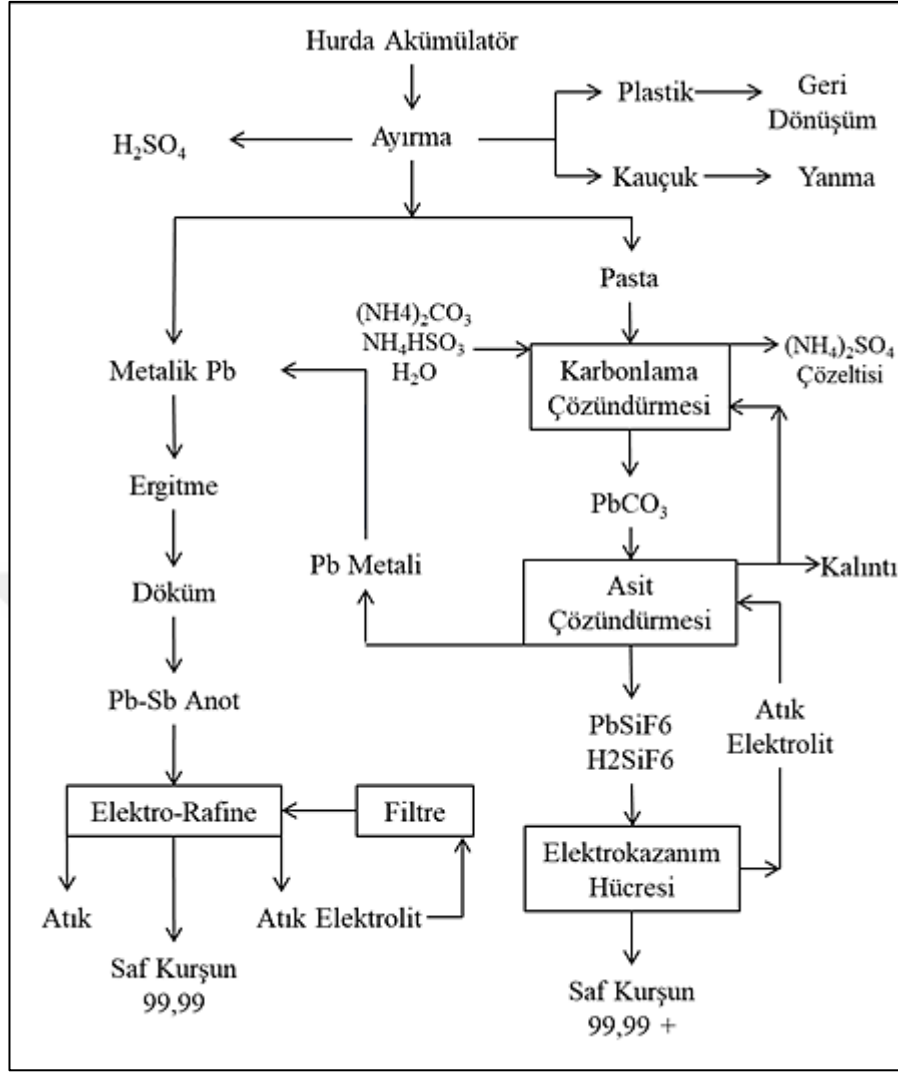


Oluşan PbO hemen elektrolit içinde çözülmeştir. Ancak bu süreçteki sorun, pastanın %35-40'a kadar PbO₂ içerebilmesi nedeniyle, büyük miktardaki toz kurşunun kullanılması ve bunun geri dönüştürülmesi gerekmektedir. Ekonomik olmaması nedeniyle bu işlem yerine kurşun pasta öncelikle (NH₄)₂CO₃ ile PbCO₃'e dönüştürülmektedir, sonrasında PbO₂ amonyum bisülfat (NH₄HSO₃) ile PbSO₄ ve ardından PbCO₃'a dönüştürülmektedir.



Elde edilen yapı, H₂SiF₆ ve atık elektrolitle kullanıldığında kurşun metali üretimine uygun elektrolit elde edilmektedir. Elde edilen kurşun saflığı >%99,995'tir (Cole *et al.* 1985).





Şekil 2.15 Bureau Of Mines süreci akış şeması (Cole *et al.*1985).

Ginatta (1984) tarafından geliştirilen elektro kazanım sürecinde diğer yöntemlerden farklı olarak çözeltiden kurşunun elektro kazanımı şeklindedir (Ginatta 1984). Bundan önce anlatılan yöntemlerde pasta kükürttten arındırılarak filtre edilmektedir. Ginatta yönteminde ise hurda akü pastasında bulunan PbSO₄'ü azaltmak için öncelikle hurda akü yeniden şarj edilmekte ve ardından sülfürik asit boşaltılmaktadır. Hurda akü bir elektrolite daldırılmaktadır. Elektrolit olarak fluoboratlara, fluosilikatlar, ditiyonatlar, perkloratlar, siyanürler, nitratlar, oksalatlar ve pirofosfatlar kullanılabilir. Bu sayede hurda bir akünün tüm elektrotlarından ve elektrik bağlantılarından gelen kurşun, elektrolit ile bir kompleks oluşturmakta ve Pb⁴⁺ elektrolitte çözünebilen kurşun kompleksi olarak Pb²⁺ indirgenmektedir. Sonuçta ortaya çıkan kurşun içeren elektrolit,

yaklaşık 200 ppm kobalt katkı maddesi varlığında elektrolitik yöntemle geri kazanılmaktadır. Kobalt oksijen oluşumunu arttırmakta ve böylece grafit anotun bozulmasını en aza indirmektedir. Elektrokazanın işleminde yüksek saflıkta bir kurşun katot üretilmektedir (Ginatta 1984, Agrawal *et al.* 2004). Ginatta sürecinde ayrıca diğer süreçlerde kullanılan büyük kurşun levhalar veya paslanmaz çelik yerine katot olarak ince kurşun şeritleri kullanılmaktadır (Prengaman 1995).

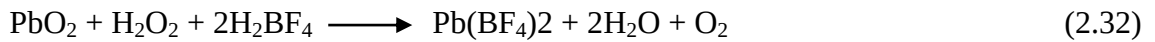
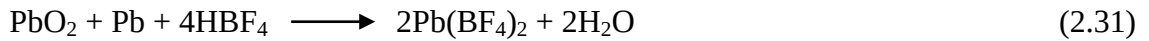
Bratt and Pickering (1970) tarafından yapılan çalışmalarda akü hurdasının liçinde amonyaklı amonyum sülfat (AAS) çözeltisi kullanılmaktadır ve AAS yöntemi olarak bilinmektedir. Bileşenlerine ayrılan hurda akülerin tamamı, yukarıya doğru hareket eden bir liç kolonuna beslenmektedir. Buradaki çözelti, akü bileşeni olan plastik kısımları kolonun dışına çıkarmakta, pastanın kurşun bileşiklerini çözmekte ve metalik kurşun fraksiyonunu ayırmaktadır. PbO ve $PbSO_4$, AAS çözeltisinde çözülmemiş PbO_2 ayrılmaktadır. PbO_2 daha sonra yüksek sıcaklıkta yaklaşık %50'lik H_2SO_4 çözeltisi ile tepkimeye sokularak $PbSO_4$ 'e dönüştürülmektedir. Ortaya çıkan $PbSO_4$, AAS liç işlemine geri beslenmektedir. Bu işlemde amonyak ve su kullanılmakta ve bir boşaltma akımı yoluyla $(NH_4)_2SO_4$ yan ürün olarak geri kazanılmaktadır (Bratt and Pickering 1970, Moure and Etsell 1993). AAS sürecinin çevresel avantajları, metalik kurşunun üretilmesinin yanı sıra ergitme ihtiyacını ortadan kaldırmakta ve gübre olarak kullanılabilen amonyum sülfat yan ürün olarak üretilmektedir. Hurda akülerden gelen sülfürik asit bu işlem sırasında tüketilmekte ve böylece atık asit sorunları ortadan kaldırılmaktadır (Moure and Etsell 1993).

Geliştirilen bir diğer yöntem ise $PbSO_4$ çamuru adıyla bilinen elektro metalurjik yöntemle kurşun pastadan kurşun üretim sürecidir. Burada, pastadan elde edilen $PbSO_4$ ve PbO 'nun katı iki değerlikli parçacıkları, bir elektrokazanın hücresinin katot bölmesine verilmektedir. Anot ve katot birbirinden iyon seçici bir membranla ayrılmaktadır.

Katot bölmesinin elektroliti, H_2SO_4 , Na_2SO_4 ve $NaOH$, $PbSO_4$, PbO ile etilendiamin tetraasetik asit (EDTA), nitrilotriasetat, oksalik asit, asetik asit vb. gibi kompleksleştirici maddelerden oluşmaktadır (Prengaman 1995, Agrawal *et al.* 2004). Elektrolitteki

PbSO₄ ve PbO'dan oluşan bulamaç akım toplayıcıya bağlı çalışan akışkan yatak tipindeki katot bölmesine verilmektedir. Elektrokazanma işleminde parçacıklar katotla temas ederek metalik kurşuna indirgenmektedir. Sülfat iyonları çözelti içerisinde iyon seçici membrandan geçerek H₂SO₄'ü oluşturmaktadır. Bulamaçtaki PbO₂, SO₂ veya Na₂SO₃ ile tepkimesi sonucunda PbSO₄ üretilmekte ve bu, bulamaçla birlikte elektrokazanım hücresine geri gönderilmektedir. Anot bölmesinde seyreltik H₂SO₄ elektroliz edilmekte ve H₂SO₄ üretmek üzere SO₄²⁻ iyonlarıyla reaksiyona giren O₂ ve H⁺ iyonları üretilmektedir (Prengaman 1995). PbSO₄ çamuru yönteminde metalik kurşun ve H₂SO₄ birlikte üretilmektedir (Agrawal *et al.* 2004).

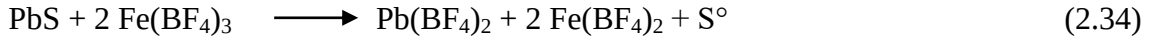
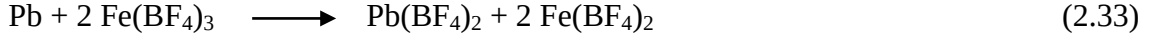
Engitec firması tarafından geliştirilen diğer bir hidro-elektrometalurjik yöntem ise CX-EW ismiyle bilinmektedir. Bu yöntemde kırılan hurda aküden elde edilen kurşun pasta, Na₂SO₄ kristalleri üretmek ve kükürtü uzaklaştırmak için NaOH ve Na₂CO₃ ile tepkimeye sokulmaktadır (Prengaman 1995, Olper 1991). Kükürtten arındırılmış Pb, PbCO₃, PbO, PbO₂ ve Pb(OH)₂ içeren pasta HBF₄ çözeltisi ile liç edilmektedir. PbO, PbCO₃ ve Pb(OH)₂ kolaylıkla çözünürken, PbO₂ ve metalik Pb çözünmemektedir. Çözünmeyen bileşenlerin çözünmesi için liç çözeltisine hidrojen peroksit (H₂O₂) ilave edilmektedir. Çözünme tepkimeleri;



Liç tepkimesi kinetiği asit, H₂O₂ ve çözelti sıcaklığı ile kontrol edilmektedir. Bu yöntemde, son derece yüksek akım yoğunluğunda çalışan ve anot üzerinde PbO₂ birikmesini ortadan kaldıran özel olarak tasarlanmış bir kompozit anot kullanılmaktadır (Prengaman 1995).

Engitec firması tarafından geliştirilen kurşun cevheri ve hurda aküden kurşun kazanımı için uygulanabilen yöntem FLUBOR[®] adıyla bilinmektedir ve Şekil 2.16'da şematik olarak gösterilmektedir. Bu yöntem birincil ve ikincil kaynaklardan Pb ve bakır Cu

üretilmesi için geliştirilmiş hidro-elektrometalurjik bir yöntemdir. Pb ve Cu metallerinin sülfürleri aşağıdaki tepkimeye göre metalleri ferro floborat çözeltisi ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$) içerisinde liç edilmektedir (Maccagni 2014).



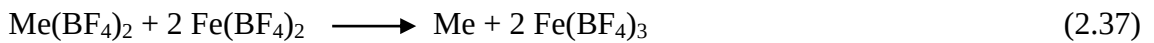
Kurşun çözeltisi $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ daha sonra diyaframla bölünmüş bir hücrenin katodik bölmesine beslenmekte ve burada paslanmaz çelik bir katotta kurşun aşağıdaki tepkimeye göre kaplanmaktadır;



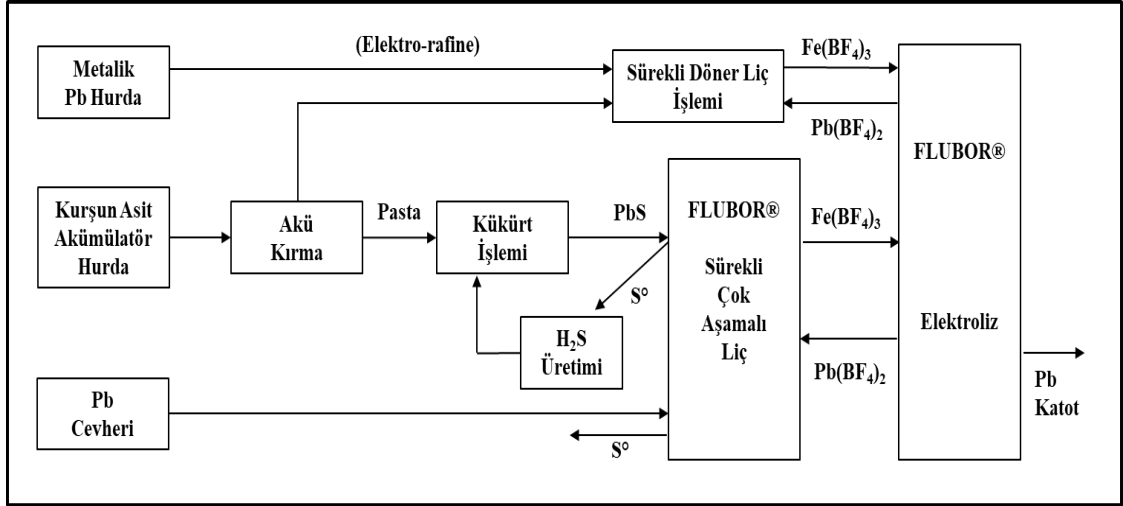
Grafit anotta ise Fe^{2+} (ferro flouborat) aşağıdaki tepkimeye göre Fe^{3+} (ferric flouborat)'a oksitlenmektedir,



Elektroliz hücresi toplam tepkime,

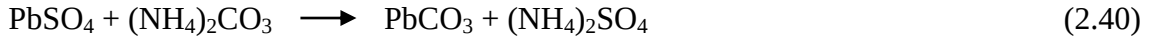
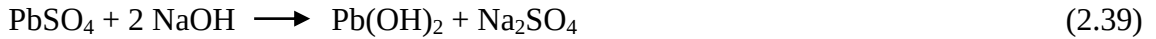
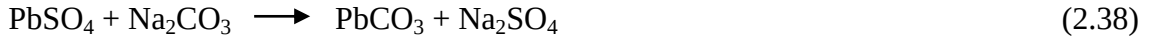


Kaplama akımı verimliliği $>97\%$ 'dir. Bu termal işlemler gerektiren geleneksel yöntemlerle ilgili tüm sorunları ortadan kaldırılmaktadır (Maccagni 2014).

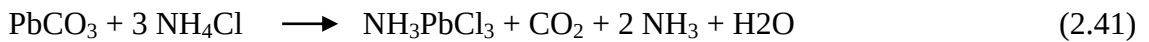


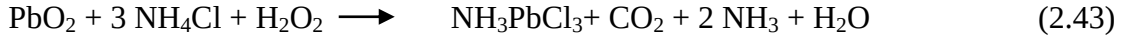
Şekil 2.16 FLUBOR® Elektro-kimyasal kurşun üretim süreci (Maccagni 2014)

Engitec firması tarafından geliştirilen bir diğer yöntem ise FAST® adıyla bilinen yüksek verimliliğe sahip bir akış hücresinde elektrolit olarak amonyum klorür (NH_4Cl) kullanımına dayalı hurda akülerden yeni elektrokimyasal kurşun üretim sürecidir. FAST yöntemi, hurda akülerin kırılıp bileşenlerine ayrıldıktan sonra kurşun pastadan kükürt giderme ve NH_4Cl ile liç işlemi olarak iki aşamadan oluşmaktadır (Maccagni 2014). Kükürt giderme yöntemi önceki bölümlerde anlatıldığı üzere Na_2CO_3 , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ile Eşitlik 2.38- 2.40’ da verilen tepkimelerdeki gibi gerçekleştirilmektedir.

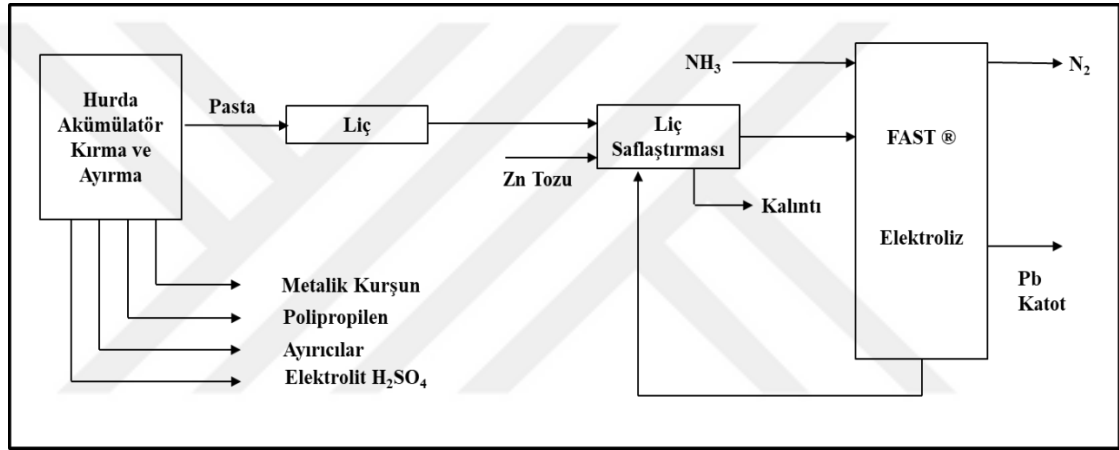


Kükürt uzaklaştırma işlemleri sonrasında pastada bulunan PbO , PbO_2 ve PbCO_3 aşağıdaki tepkimelerde gösterildiği gibi liç edilmektedir.



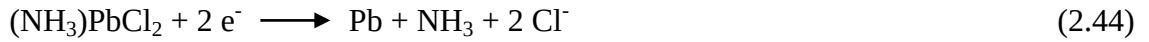


Liç çözeltisi elektroliz hücresinde üretilen kurşun pullarıyla saflaştırılmakta ve elektrokazanım hücresine beslenmektedir. Elektroliz hücresi diğer yöntemlerde kullanılan hücreler ile karşılaştırıldığında oldukça farklı bir tasarıma sahiptir. Hücrede kurşun tabakası oluşturmak yerine, katotta biriken kurşuna yüksek hızda çözelti akışı sağlanarak biriken kurşunlar pul şeklinde elektrot yüzeyinden soyulmaktadır. Bu nedenle yöntem FAST (Flakes Auto-Stripping Technology) ismiyle anılmaktadır bakınız Şekil 2.17 (Maccagni 2014).



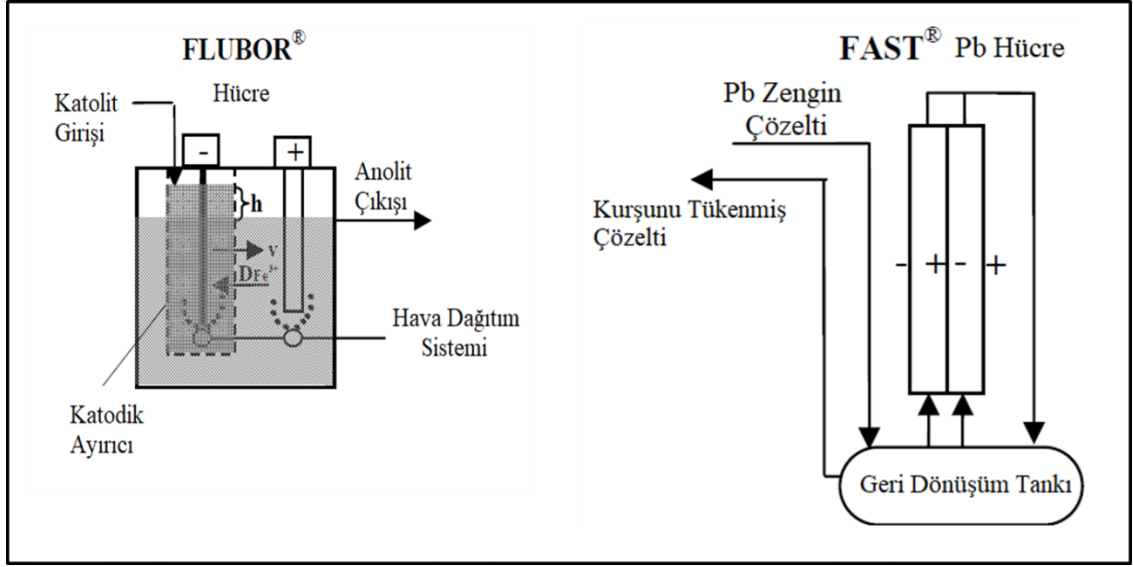
Şekil 2.17 FAST® Elektro-kimyasal kurşun üretim süreci (Maccagni 2014)

Elektroliz tepkimeleri,



Anotta aşağıdaki Eşitlik 2.44'te verilen Cl elde edilmektedir ve hemen ardından Eşitlik 2.45 ve 2.46'da verilen hızlı tepkimeler gerçekleşmektedir.





Şekil 2.18 FLUBOR® ve FAST® Elektroliz hücreleri şematik gösterimi (Maccagni 2014)

Çift kutuplu akış hücresi filtrepres şeklinde bir tasarıma sahiptir ve hücrelerdeki akım yoğunluğu, metallerin elektrokazanımında yaygın olarak kullanılanlardan çok daha yüksektir. Ayrıca Pb konsantrasyonu ise birkaç g/l civarındadır ve diğer uygulamalara nazaran daha düşüktür (Maccagni 2014).

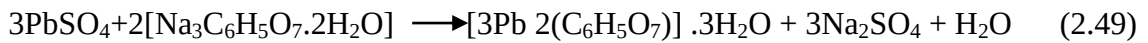
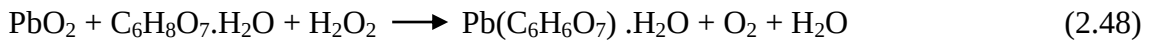
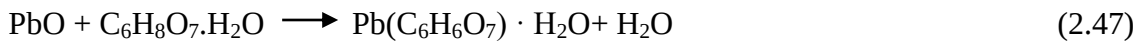
2.2.2 Hurda Kurşun Asit Akülerden Kurşun Üretiminde Güncel Çalışmalar

Son zamanlarda kurşun asit akülerin yaygın kullanımı, kurşun metal ihtiyacının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca, yüksek üretim maliyetleri, hükümetlerin daha sıkı çevre uygulamaları, mineral kaynaklarındaki azalmalar gibi nedenler ile ikincil kurşun kaynaklarının önemi artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı hurda kurşun asit akülerden yani ikincil kaynaklardan kurşun üretimi, birincil kaynaklara göre daha yaygındır. Kurşunun pigment, yalıtım, altyapı boruları vb. sektörlerde kullanımının azalmasına rağmen dünyada kurşunun yaklaşık %85'i kurşun asit akü üretiminde kullanılmaktadır ve kurşuna olan talep son yıllarda hızla artmaktadır (Ahmed 1996). Hurda aküler yapısında barındırdığı Pb, PbO, PbO₂, PbSO₄ ve sülfürik asit nedeniyle uygun şekilde geri kazanılmadıkları takdirde ciddi çevre problemlerine yol açmaktadır. Mevcut geri kazanım yöntemlerinden olan pirometalurjik süreçlerin iki ana sorunu vardır; toksik

kurşun emisyonu ve yüksek enerji tüketimi. Gelişen hidrometalurjik proseslerin ise yüksek elektrik tüketimi, toksik kimyasalların kullanımı ve metalik bileşenlerin şiddetli korozyonu gibi dezavantajları bulunmaktadır (Pan *et al.* 2013). Gelecekte sürdürülebilir kurşun tedarikini garanti altına almak için yeni kurşun kaynaklarının yanı sıra gelişmiş kurşun geri kazanımı ve/veya ayırma teknikleri gerekmektedir (Garche *et al.* 2017).

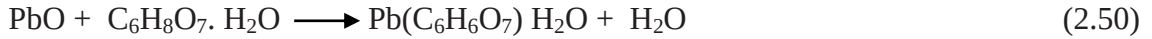
Tüm burada bahsi geçen sebepler nedeniyle daha çevreci ve sürdürülebilir teknolojiler geliştirmenin önemi büyüktür. Son yıllarda araştırmacılar hem mevcut teknikleri iyileştirmek hem de yeni yöntemler geliştirmek için çeşitli araştırmalar yapmaktadırlar.

Kumar *et al.* (2007)'de hurda akü içeriğindeki kurşunun yoğun enerji tüketimine neden olan izabe-ergitme veya elektrokazanın gibi geri kazanım süreçlerine gerek kalmadan doğrudan akü üretiminde kullanılabilecek bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yöntem, kurşun pastanın liç-çökeltme işleminde, karboksilik asit ve benzer şekilde zararsız katkı maddelerinin sulu bir çözelti içerisinde çözünmesini ve kurşun içeren bir organik kompleksin çökertilmesini içermektedir. Kurşun kompleksi yanma veya kalsinasyon yöntemiyle doğrudan akü pastası hazırlamak için istenen miktarda metalik kurşun içeren PbO'e dönüştürülür, yapıda bulunan sitrat veya asetat gibi organik türler bu tepkime de yakıt görevi görmektedir.

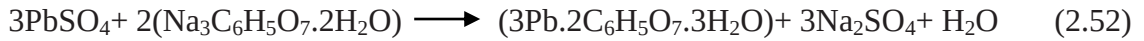


Hurda kurşun pastada ana bileşen PbSO₄ olduğu için kükürt uzaklaştırma amacıyla sodyum sitrat dihidrat Na₃C₆H₅O₇·2H₂O gibi alkali sitratlar kullanarak yan ürün olarak Na₂SO₄ elde edilmektedir. Kalsinasyon veya yanma süreçlerinde yapılabilecek değişiklikler ile yeni akü üretimi için doğrudan Pb veya PbO₂'de elde etmek mümkündür (Kumar 2017).

Sönmez and Kumar (2009) kurşun geri kazanımında ergitme süreçlerinin yerine elektrokazanım süreçlerinin bir parçası olabilecek bir yöntem üzerine çalışmışlardır. Çalışılan bu yöntem iki aşamalı olarak raporlanmıştır. İlk aşamada hurda akü pastasının yaklaşık %50'lik kısmını oluşturan PbO ve PbO₂'nin sulu ortamda sitrik asit bazlı reaktifler ile tepkimesi incelenmiştir.



Yapılan çalışmada PbO ve PbO₂'nin kurşun sitrat kompleksine dönüşüm oranları sırasıyla %99,98 ve %98 olarak tespit edilmiştir (Sonmez and Kumar 2009a). Çalışmanın diğer aşamasında ise kurşun pastanın diğer önemli bileşeni olan PbSO₄'ün sitrik asit bazlı reaktifler ile hem kurşun kazanımı hem de kükürt uzaklaştırma verimleri incelenmiştir. PbSO₄ ile C₆H₈O₇·H₂O/C₆H₅Na₃O₇·2H₂O reaktifleri ile aynı anda tepkimeye sokulmuştur.



Tepkimelerde yan ürün olarak sodyum sülfat elde edilmiştir. Kurşun sitrat kompleksinin %98'in üzerinde geri kazanım verimi olduğu raporlanmıştır. Ayrıca elde edilen kurşun kompleksinin saflığının %99,9 üzerinde olması yani safsızlık içermemesi nedeniyle 400 °C'den düşük sıcaklıklarda yanma veya kalsinasyon ile PbO/Pb dönüşümü yapılabileceği ve yeni akü üretiminde kullanılabileceği ifade edilmiştir (Sonmez and Kumar 2009b). Kurşunun, kurşun sitrat kristalleri olarak etkili bir şekilde geri kazanılabileceği tespit edilmiştir (Sonmez and Kumar 2009a, 2009b).

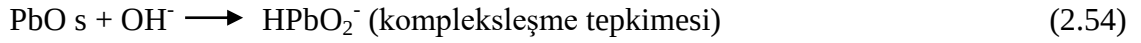
Pan *et al.* (2013)'te yukarıda bahsedilen yüksek enerji tüketimi, kurşun kirliliği, toksik ve korozyon kimyasalların kullanımı gibi problemleri ortadan kaldırmak için hidrojen-kurşun yakıt hücresine dayalı hidrometalurjik bir süreç üzerinde çalışmışlardır. Hurda akü pastasından sıcak NaOH çözeltisi ile kükürt uzaklaştırma yapılmıştır. Kurşun pasta

sıcak ve %15 üzerindeki derişime sahip NaOH çözeltisi ile tepkimeye sokularak yüksek saflıkta PbO elde edilmiştir. PbO bu yöntemde Pb kaynağı olarak kullanılmıştır. Anoda beslenen hidrojen gazı burada OH⁻ iyonlarıyla oksidasyona uğrayarak hem su oluşumunu hem de elektronların serbest kalmasını sağlanmıştır. Dış devreden geçen elektronlar elektrik işi yaparak katoda ulaşmakta, ısıtılmış (60-100 °C) NaOH içinde çözünen PbO, HPbO₂⁻ iyonlarını oluşturmaktadır ve bunlar daha sonra katoda pompalanarak; katotda HPbO₂⁻ iyonları, metalik Pb ve OH⁻ iyonları üretmek için anot ve sudan gelen elektronlarla birleşmektedirler. Üretilen OH⁻ iyonları, anolitten sodyum-iyon değişim membranı boyunca göç eden Na⁺ iyonları ile birleşerek NaOH oluşturur. PbO'nun NaOH içinde kompleksleşme çözünmesini içeren ilgili tepkimeler aşağıda verilmiştir:

Anot;

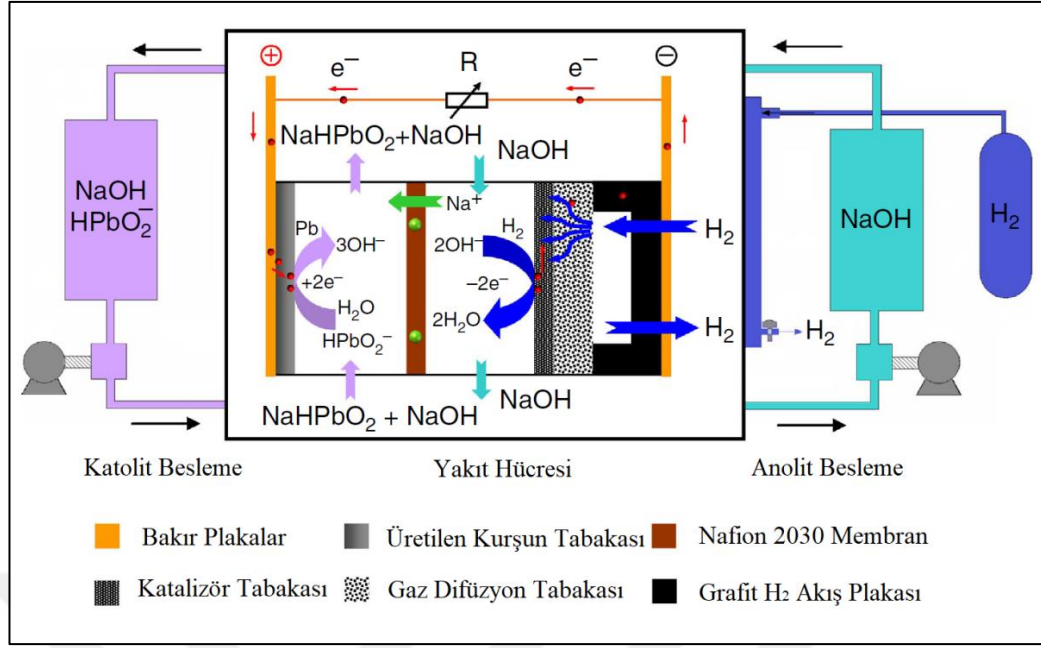


Katot;



Toplam tepkime;





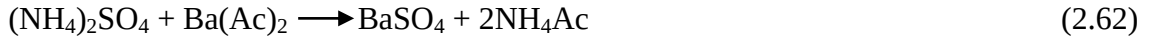
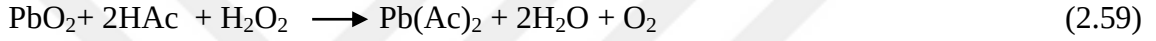
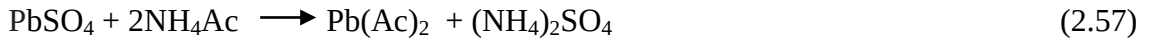
Şekil 2.19 H₂-PbO Yakıt hücresi şematik gösterimi (Pan *et al.*2013).

Yapılan çalışmalarda PbO'nun geri kazanım verimliliği %99,7 ve elde edilen kurşun saflığı %99,9992 olarak raporlanmıştır (Pan *et al.*2013).

Zhu *et al.* (2020)'de kurşun pastasının ötektik sodyum klorür ve potasyum klorür NaCl-KCl eriyiğinde elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Hurda akü pastasında bulunan kurşun fazları nispeten daha düşük sıcaklıklarla klorlama kavurması ile kolayca PbCl₂'ye dönüştürülebildiği düşünülmüştür. Temel prensibi eriyik klorür tuzlarında PbCl₂ eldesi sonrasında doğrudan elektroliz ile Pb elde edilebilmesidir. NaCl ve KCl 700 °C 'de alümina bir potada eritilmiş kurşun pasta ilavesi ile PbCl₂ elde edilmiştir. Yapılan çalışma kurşun pastada bulunan PbSO₄, PbO₂, PbO ve Pb'nin kavurma klorlaması ile PbCl₂'e dönüştürülebildiği ve eriyik tuz elektrolizi yoluyla düşük ayrışma voltajlarında Pb metale indirgenebildiği tespit edilmiştir.

Geleneksel geri kazanım yöntemlerinin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için Li *et al.* (2020)'de kapalı devre amonyum tuzu sistemi isimli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bakınız Şekil 2.20. Yapılan çalışmada kullanılan liç reaktiflerinin yeniden kullanılması ve düşük safsızlıkta kurşun eldesi hedeflenmiştir. Hurda akü pastası amonyum asetat (NH₄Ac) asetik asit CH₃COOH ve hidrojen peroksitten H₂O₂ oluşan bir çözelti

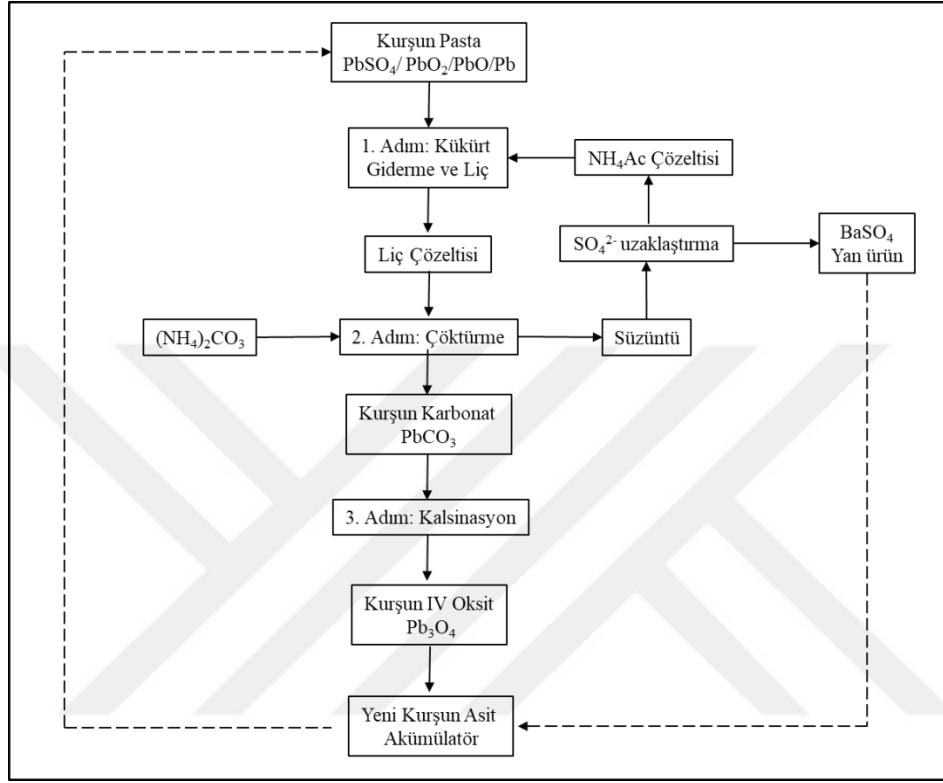
içerisinde liç edilmiştir. PbCO_3 çöktürülmesi ve aynı zamanda ortamdaki safsızlıkların kompleksleştirme yoluyla ortamdan uzaklaştırılması için amonyum karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kullanılmıştır. Fe ve Ba gibi safsızlıklar ise pH kontrolü ile çözeltiden ayrılmış ve NH_4Ac ilavesi ile süreçte yan ürün olarak baryum sülfat BaSO_4 elde edilmiştir. NH_4Ac çözeltisi kapalı döngü olarak liç işlemlerinde yeniden kullanılmıştır. Sürecin kimyasal tepkimeleri;



Çalışmada kurşunun liç verimi %96,2 olarak raporlanmıştır. Sürecin sonunda elde edilen PbCO_3 450 °C’de kalsine edilerek kurşun IV oksit (Pb_3O_4) elde edilmiştir. Pb_3O_4 yeni akü üretiminde pozitif plakaların aktif malzemelerinin hazırlanmasında kullanılabilmektedir (Li *et al.* 2020).

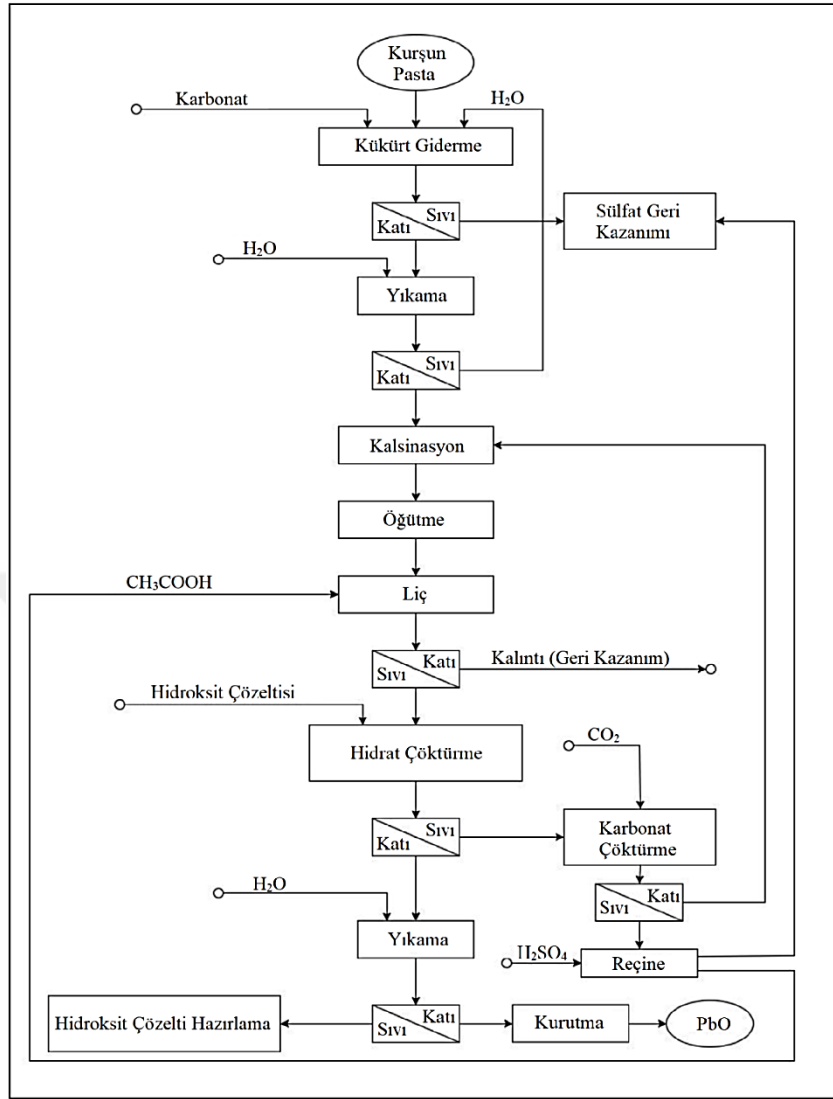
İkincil kaynaklardan elde edilen kurşun, akü üretiminde hem metalik kurşun alaşımları hem de kurşun oksitleri şeklinde kullanılmaktadır. PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 gibi kurşun oksitler aktif malzeme olarak adlandırılan pozitif ve negatif plakalarda kullanılmaktadır. Endüstriyel tesislerde PbO , Barton – eriyik kurşun oksitleme- süreci veya bilyalı değirmenlerde üretilmektedir (Kumar 2017).

Bu süreç ilave enerji ve işçilik maliyetlerine sebep olmaktadır. Bazı araştırmacılar hurda aküden kurşun elde etmek yerine yeniden akü üretiminde kullanılabilecek ürünler (PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 vb.) elde etmek için çeşitli çalışmalar yapmaktadır.



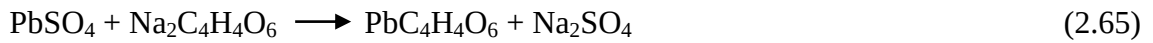
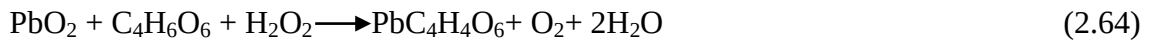
Şekil 2.20 Kapalı döngü hidrometalurjik süreç akış diyagramı (Li et al.2020).

Guerriero and La Sala (2013)'te hurda akü pastasından yüksek saflıkta PbO üretilbilecek bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem aynı zamanda STC isimli teknoloji firması tarafından EP 1728764B1 numaralı patent ile tescillenmiştir. PbSO_4 içeren pasta öncelikle uygun karbonat veya hidrat ile kükürt uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Kükürtten arındırılmış pasta kalsinasyon sonrasında soğutularak öğütülmüştür. Bu işlemler sonucunda elde edilen saf olmayan PbO sulu asetik asit CH_3COOH çözeltisi ile liç edilmiştir. Elde edilen kurşun asetatın, monoksit ya da hidrat olarak çöktürülmesi için alkali ya da toprak alkali hidroksitler kullanılmış ve çözelti filtre edilip yıkanarak saf PbO üretilmiştir. Şekli 2.21'de STC yönteminin akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.21 STC yöntemi akış diyagramı (Guerriero and La Sala 2013).

Ouyang *et al.* (2019) tarafından önerilen bir başka yöntemde ise kurşun pasta, tartaric asit ve sodyum tartarat çözeltisi ile tepkimeye sokularak kurşun tartarat elde etmişlerdir.



Elde edilen $PbC_4H_4O_6$ farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek PbO üretilmiştir. Geliştirilmiş bu yöntemde kurşun geri kazanım oranı %97,55 kükürt giderme oranı ise %99,02 olarak tespit edilmiştir.

2.3 Derin Ötektik Çözücüler ve Kurşun Geri Kazanımında Uygulanması

Yukarıda anlatılan yöntemlerden farklı olarak çok daha yeni teknolojiler üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bilindiği üzere hidro-metalurji birçok metal ayırma sürecinin temelini oluşturmaktadır. Metaloksitleri, sülfürleri veya silikatları çözmek için sulu asitler veya alkaliler ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Metallerin geri kazanılması ve konsantre edilmesi için elektrokazanım ve çözücü ile ayırma (solvent ekstraksiyon) sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta erimiş tuzlar, titanyum ve alüminyum gibi refrakter metallerin cevherlerinden geri kazanılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Abbott *et al.* 2006). Yapılan ön çalışmalarda iyonik sıvıların (İS) metal geri kazanımı için potansiyel çözücü olabilecekleri ve bu çözücüler ile bir mineral matrisinden altın ve gümüşün çıkarılabileceği tespit edilmiştir (Whitehead *et al.* 2004). Alüminyum başta olmak üzere metallerin iyonik sıvılardan kazanımı üzerine çalışmalar yapılmıştır (Zhang *et al.* 2005, Abbott *et al.* 2006). Bu durum alüminyum dışındaki metallerin de bu yöntemler ile geri kazanılabileceği düşüncesini akıllara getirmiştir.

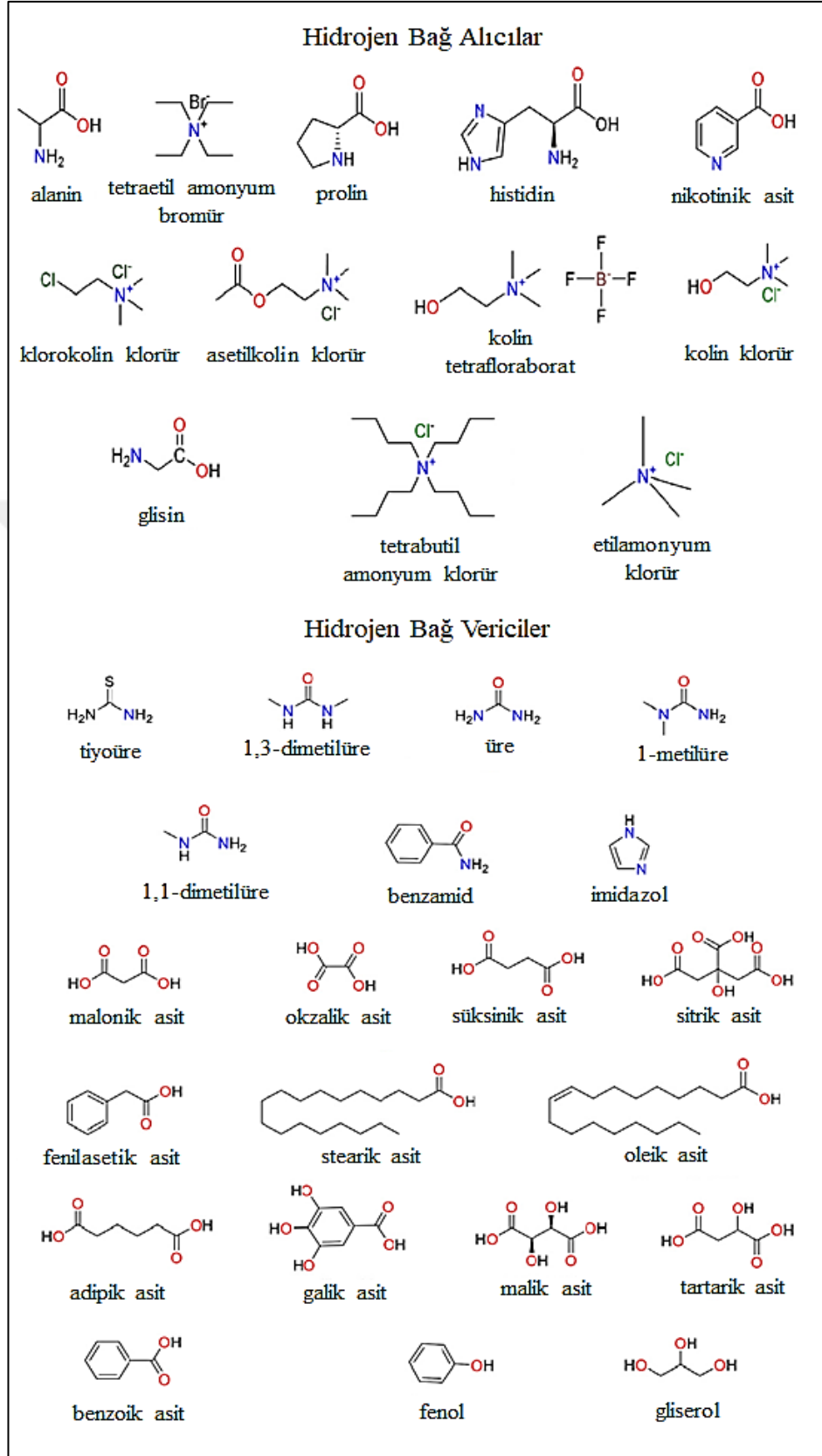
Derin ötektik çözücüler terimi ilk olarak dörtlü amonyum klorürlerin çeşitli karboksilik asitlerle karışımlarını açıklayan bir çalışmada kullanılmıştır. Derin ötektik çözücüler (DÖÇ'ler) artık yeni bir iyonik sıvı (İS) türü olarak kabul edilmektedir çünkü İS'lerle birçok karakteristiği ve özelliği paylaşmaktadırlar. DÖÇ ve İS terimleri literatürde birbirinin yerine kullanılmaktadır ancak bunların aslında iki farklı çözücü türü olduğunu belirtmek gerekmektedir. DÖÇ'ler, çeşitli anyonik ve/veya katyonik türler içerebilen Lewis veya Brønsted asitleri ve bazlarının ötektik bir karışımından oluşturulan sistemlerdir. İS'ler ise esas olarak tek tip ayırık anyon ve katyondan oluşan sistemlerdir. DÖÇ'lerin fiziksel özelliklerinin İS'lere benzer olmasına rağmen kimyasal özelliklerinin önemli ölçüde farklı olması nedeniyle uygulama alanları da farklılık göstermektedir (Smith *et al.* 2014).

İS ve DÖÇ araştırmalarının başlıca odak noktaları; metal işleme ve sentez çalışmalarıdır. DÖÇ araştırmalarının büyük bir kısmı, geleneksel olarak işlenmesi zor olan veya çevreye zararlı süreçler içeren metal üretimi için alternatif yaratmak üzere odaklanmıştır. DÖÇ'ler aynı zamanda kimyasal sentez süreçleri için de çevreye duyarlı alternatifler olarak önerilmektedirler (Smith *et al.* 2014). Çizelge 2.5'te İS ve DÖÇ'lerin benzerlik ve farklılıkları kıyaslanmıştır.

DÖÇ'ler İS'lerden, başlangıç malzemelerinin kimyası ve bunların oluşma yöntemleri bakımından iki temel farklılık göstermektedir. İS'ler organik heterosiklik katyonların ve organik veya inorganik anyonların bir kombinasyonudur, DÖÇ'ler ise çeşitli hidrojen bağı alıcılarının (HBA) ve hidrojen bağı vericilerinin (HBD) kombinasyonudur. Potansiyel karışımların sayısı hem İS'ler hem de DÖÇ'ler için neredeyse sınırsızdır (Paiva *et al.* 2014). Şekil 2.22'de hidrojen bağ verici ve hidrojen bağ alıcılar verilmiştir.

İS ve DÖÇ'lerin elde edilmesinde çok sayıda alternatif kimyasal bulunması, bunların kombinasyonları ve ayrıca yapılacak uygulamanın gerekliliklerine göre özelliklerinin değiştirilebilmesine olanak tanıyan yapıları avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenler ile bilimsel araştırma ve teknolojinin çeşitli alanlarında geniş kullanım alanlarına sahiptirler (Plotka-Wasyłka *et al.* 2020).

Bununla birlikte DÖÇ'lerin avantajları, genellikle toksik olmayan, kolay erişilebilir, ucuz ve sürdürülebilir bileşiklerden yapılmış olmalarıdır. Ayrıca, DÖÇ'lerin ortak bileşenleri, doğaya geri salınmaları halinde tehlikeli olmayan, doğal olarak oluşan biyoyumlu bileşiklerdir (Migliorati *et al.* 2019). Düşük erime noktasına, iyi iletkenliğe ve su ile kimyasal inertliğe sahip yeni bir madde sınıfı olan DÖÇ'ler, son yıllarda araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir.



Şekil 2.22 DÖÇ oluşturan bazı hidrojen bağ alıcı ve vericiler

Çizelge 2.4 İyonik sıvılar ve derin ötektik çözeltilerin benzerlik ve farklılıkları.

İyonik Sıvılar	Benzerlikler	Derin Çözücüler	Ötektik
Esas olarak bir katyon ve anyondan oluşur	Geniş sıvı aralığı	Hidrojen bağ verici ve alıcı kimyasallardan oluşur	
Pahalı ve büyük miktarlarda sentezlenmesi zor	Düşük buharlaşma	Daha ucuz	
Çevresel açıdan tehlikeli	Organik ve inorganik bileşiklerde çözünür	Çevreye daha az zararlı	
Biyobozunur değil	Ayarlanabilir (gereksinimlere göre)	Biyo-bozunur	
		Kararlı yapıya sahiptir	

İS'lerin ve DÖÇ'lerin yapısı ve özellikleri moleküller arası etkileşimler tarafından belirlenir, bunlar Coulomb kuvvetleri, hidrojen bağı ve dağılım kuvvetleri. İsimlendirilmesinde de anlaşılabacağı üzere, İS'lerin davranışı iyonik etkileşimler (Coulomb kuvvetleri) tarafından yönetilirken, iki veya daha fazla farklı bileşenin ötektik karışımları olan DÖÇ'ler de ise hidrojen bağları tarafından yönetilmektedir. İS'ler ve DÖÇ'ler, bileşenlerinin doğası ve moleküller arası kuvvetlerin türü açısından farklılık gösterebilir, bileşenleri veya oranları değiştirilerek ayarlanabilen birçok ilginç özelliği paylaşmaktadırlar (Plotka-Wasyłka *et al.* 2020). DÖÇ yapılarına ait genel sınıflandırma Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 DÖÇ'lerin genel sınıflandırılması (Gülsoy ve Pekgözlü 2021)

Tip I	Organik tuz + Metal Tuz (örn. Kolin klorür + $ZnCl_2$)
Tip II	Organik tuz + Metal Tuz Hidrat (örn. Kolin klorür + $CoCl_2 \cdot 6H_2O$)
Tip III	Organik tuz + Hidrojen Bağı Vericisi (örn. Kolin klorür + Üre)
Tip IV	Organik tuz + Hidrojen Bağı Vericisi (örn. $ZnCl_2$ + Üre)

Tip I, susuz metal halid ve dörütlü amonyum tuzlarından oluşmaktadır. Düşük erime noktasına sahip olan susuz metal halidlerin sayılarının az olması Tip II DÖÇ'lerin geliştirilmesine neden olmuştur. Tip II DÖÇ'ler ise hidrat metal halidlerin tuzlarla birleşmesinden oluşmaktadır. Düşük maliyetleri nedeniyle Tip II grubunun endüstriyel kullanımı mümkündür. Tip III, kolin klorür (ChCl) ile hidrojen bağ verici (HBD)'lerin (örn.alkoller, amidler ve karboksilik asitler) birleşmesinden oluşur. Tip III birçok geçiş metalini çözebilmektedir. Kolay hazırlanmaları, su ile nispeten tepkimeye girmemeleri, biyobozunur olmaları, düşük maliyetleri ve kolay bulunabilir HBD'lerin varlığı Tip III çözücülerini öne çıkarmaktadır. Tip IV ise uygun HBD'lerin uygun metal halidlerle karışımlarından oluşmaktadır (Smith *et al.*2014. Gülsoy ve Pekgözlü 2021). DÖÇ'ler birden fazla bileşenden oluşturulabildiği için, fizikokimyasal özellikleri bileşenlerin türlerine göre farklılık göstermektedir. Bu nedenle, bileşen türlerini ve molar oranlarını değiştirerek fizikokimyasal özellik ayarlanabilmektedir (Gülsoy ve Pekgözlü 2021).

Yukarıda anlatılan DÖÇ ve İS'ler araştırmacılar tarafından kurşun geri kazanımında yeni metotlar olarak denenmiştir. Bu konuda umut verici sonuçlar elde edilmiştir.

Kurşun bileşiklerinin DÖÇ içerisinde çözündürülmesi için yapılan ilk çalışmalardan biri PbO'nun üre/kolin klorür içerisinde çözündürülmesi ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi olmuştur. Kolinklorür ve üre 1:2 mol oranında karıştırılarak çözelti şeklinde hazırlanmış ve PbO farklı sıcaklıklarda DÖÇ içerisinde çözündürülmüştür. Elektroliz deneylerinde Pb II 'den elde edilen kurşunun XRD ve EDS analizlerinde yüksek saflıkta olduğu raporlanmıştır (Yang and Reddy 2014).

Liao *et al.* (2016) yaptıkları kolinklorür ve üre bazlı DÖÇ çalışmasında ise farklı kurşun türlerinin davranışları incelenmiştir. PbO₂'den hazırlanan çözeltinin PbSO₄ ve PbO'dan hazırlanan çözeltilerle neredeyse aynı elektrokimyasal davranış sergilediğini ve Pb II'den Pb oluştuğunu tespit etmişlerdir. Suda az çözünür olan PbSO₄, PbO₂ ve PbO gibi Pb bileşiklerin DÖÇ'te kabul edilebilir bir çözünürlük olan 75 mM olarak gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle kolinklorür ve üreden elde edilmiş DÖÇ'lerin kurşun geri kazanımında kullanılabileceği düşünülmektedir.

Bir diğerk çalışmada ise üre bazlı DÖÇ içerisinde kükürdü giderilmemiş kurşun pasta çözümdürülerek elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. 80 °C sıcaklıkta yaptıkları elektrokimyasal deneylerde akım verimliliğini %90,13 enerji tüketimini ise 712,83 kW/h olarak raporlamışlardır. Bu çalışmada elde edilen Pb tozlarının %99,995 saflıkta olduğu bildirilmiştir. Hurda akü pastasından değerli metallerin, elektrokimyasal olarak ekstraksiyonu için teorik temelin oluşturulması ve kısa üretim süreci, çevre dostu avantajlarıyla yeşil bir kurşun üretim yöntemi olabileceği düşünülmektedir (Geng *et al.* 2022).

Ballantyne et al. (2018) yılında yaptığı çalışmada 1:2 mol oranına sahip kolinklorür ve etilen glikol DÖÇ kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerde PbCO₃, PbSO₄, PbO₂ ve PbO ayrı ayrı çözümdürülerek çözünürlük miktarları tespit edilmiştir. Pb tuzları ChCl-etilen glikol çözeltisinde, Çizelge 2.6’da verildiği gibi, PbSO₄ için 1786 ppm ile PbO₂ için 12.186 ppm arasında değişen orta düzeyde çözünürlük göstermiştir.

Çizelge 2.6 Oda sıcaklığında kurşun tuzlarının ChCl-Etilen glikol içinde çözünürlüğü (Ballantyne *et al.* 2018).

Kurşun Tuzları	Konsantrasyon (ppm)
PbSO ₄	1.786 ± 66
PbCO ₃	5.872 ± 519
PbO	4.453 ± 10
PbO ₂	12.186 ±1042

Çözeltiler üzerinde yapılan elektrokimyasal çalışmalarda Pb birikimleri gözlenmiş ve XPS analizlerinde metalik Pb oluşumu ispat edilmiştir. Dolayısıyla DÖÇ’lerin kurşun geri kazanımında umut veren bir teknoloji olduğu kabul edilmektedir (Ballantyne *et al.* 2018).

2.4 Elektroliz ve Temel Kavramlar

Elektroliz, bir maddeyi elektrik akımı yardımıyla kimyasal olarak ayrıştırma veya dönüştürme işlemidir. Elektroliz süreci, iyonik bir çözelti veya eriyik içinde bulunan elektrotlar (anot ve katot) vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Uygulanan elektrik akımı, elektrolit içindeki maddenin kimyasal yapısını değiştirerek farklı ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır. Elektroliz yöntemi, endüstride metal saflaştırma, suyun bileşenlerine ayrılması ve çeşitli kimyasal üretim süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Bockris and Reddy 2000).

Elektroliz, Faraday yasalarına dayanmaktadır. Bu yasalara göre, elektroliz sırasında açığa çıkan veya tüketilen madde miktarı, devreden geçen elektrik yükü ile doğru orantılıdır. Elektroliz sürecinde, pozitif yüklü iyonlar (katyonlar) katoda doğru, negatif yüklü iyonlar (anyonlar) ise anoda doğru hareket eder. Katotta indirgenme, anotta ise yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir (Atkins ve de Paula 2006).

Elektroliz işlemi, metalin elektromotor kuvvet (EMF) serisinde belirtilen standart potansiyel değerinde doğrudan gerçekleşmez. Bunun nedeni, katot ve anotta meydana gelen tepkimelerin başlaması için aşılması gereken ek voltaj gereksinimleridir. Bu ek voltajlar arasında, konsantrasyon farkına bağlı fazla voltaj (η_k), difüzyondan kaynaklanan fazla voltaj (η_D), reaksiyon fazla voltajı (η_R), aktivasyon fazla voltajı (η_A) ve kristalizasyon fazla voltajı (η_{Kr}) bulunur. Reaksiyonun ilerleyebilmesi için gerekli toplam fazla voltaj (η_T), tüm bu bileşenlerin toplamına eşittir. (Bakınız Eşitlik 2.66)

$$\eta_T = \eta_k + \eta_D + \eta_R + \eta_A + \eta_{Kr} + \dots \quad (2.66)$$

Elektrolizin başlayabilmesi için, bu fazla voltajların tamamının dışarıdan uygulanan bir potansiyel farkıyla aşılması gerekir. Dışarıdan sağlanan bu ek enerjiye ise polarizasyon adı verilmektedir (Güzey 2009).

2.4.1 Faraday yasası

Faraday'ın elektroliz yasaları, Michael Faraday tarafından 1830'larda ortaya konmuştur. Bu yasalar, elektroliz sırasında devreden geçen elektrik yükü ile kimyasal değişim arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade eder. Faraday yasaları, elektrokimya ve endüstriyel elektroliz uygulamalarının temelini oluşturur (Bockris ve Reddy, 2000).

Faraday'ın birinci yasası, elektroliz sırasında bir elektrot üzerinde açığa çıkan veya tüketilen madde miktarının, devreden geçen elektrik yükü ile doğru orantılı olduğunu belirtirken ikinci yasa, farklı maddelerde aynı miktarda elektrik tarafından üretilen kimyasal değişim miktarlarının eşdeğer ağırlıklarıyla orantılı olduğunu söyler. Elektrolitik reaksiyonlarda, bir maddenin eşdeğer ağırlığı, bir birim elektron kazanımı veya kaybıyla ilişkili gram formül ağırlığıdır. Bir eşdeğer ağırlık biriminde kimyasal değişime neden olacak elektrik miktarı bir Faraday (F) olarak belirlenmiştir (Sundén 2019). Matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (2.67)$$

m; teorik olarak katotta biriken madde miktarı (gr)

M; metalin atom ağırlığı (gr/mol)

I; elektroliz devresinden geçen akım şiddeti (A)

t; elektroliz süresi (sn)

z; elektron sayısı

F; Faraday sabiti (96485 C/mol) (Gupta 2003).

Faraday yasası, elektroliz sürecinde madde miktarının hesaplanmasını sağlar. Faraday sabiti elektrik yükü için temel birimdir ve 1 mol elektron üzerindeki yük olarak tanımlanır (Sundén 2019). Şu şekilde hesaplanır;

$$F = N_A \cdot e \cdot (6.022045 \cdot 10^{23}) \cdot (1.6021892 \cdot 10^{-19}) = 96485 \frac{C}{mol} \quad (2.68)$$

Na: Avagadro sayısı, e: bir elektron yükü

Faraday'ın ikinci yasası, farklı maddelerin aynı miktarda elektrik yükü ile açığa çıkardıkları madde miktarlarının, molar kütleleri ve yük sayıları ile ilişkili olduğunu belirtir. Matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{m_1}{m_2} = \left(\frac{M_1 \cdot M_2}{z_1 \cdot z_2} \right) \quad (2.69)$$

m₁ ve m₂: İki farklı maddenin kütleleri,

M₁ ve M₂: İki farklı molar kütleleri,

z₁ ve z₂: İyonların yük sayıları.

Faraday'ın ikinci yasası farklı maddelerin elektroliz sürecindeki davranışlarını karşılaştırmak için kullanılmaktadır (Bard and Faulkner 2001).

Pratikte yapılan bazı elektroliz işlemlerinde deneysel olarak elde edilen madde miktarı ile Faraday yasasına göre hesaplanan miktarların aynı olmadığı görülebilir. Bunun birkaç sebebi vardır.

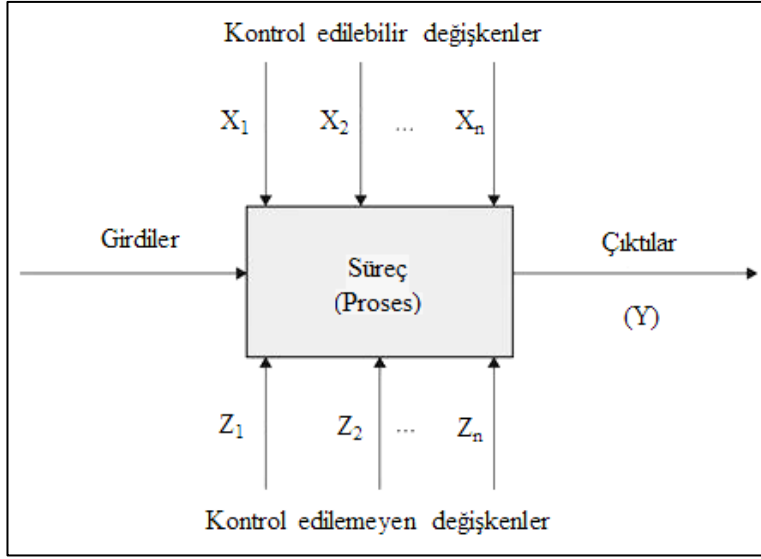
- Elektrotlarda birincil tepkimelerin yanı sıra yan tepkimeler de meydana gelebilir. Devreden geçen akımın bir kısmı bu tepkime için harcanabilir, dolayısıyla elektroliz hücresinde deneysel olarak daha az miktarda ürün elde edilebilir.
- Elektrotlarda toplanan maddenin mekanik kayıplar söz konusu olabilir. Devreden geçen akımın kısa devre veya kaçak yapması ohmik direnç etkisiyle ısı enerjisine dönüşmesi söz konusu olabilir. Bu olaylar da elektrotlarda oluşan madde miktarının teorik miktardan daha az olmasında etkilidir (Yalçın ve Gürü 2010).
- Elektrolit içerisindeki olası saflılıklar katot üzerinde üzerinde metal birikimini önleyebilir ya da farklı tepkimelere yol açabilir
- Katot ve anot arası mesafeler kütle taşınımına etki ederek akım verimliliğinde değişkenliklere sebep olabilir.

- Yüksek akım yoğunluğunun fazla olması katot üzerinde biriken metalin elektrot yüzeyine tutunmasını zayıflatabilir
- Elektroliz hücresinin sıcaklığının artması katotta biriken metalin çözünürlüğünü artırabilir (Gupta 2003).

Endüstride elde edilen madde miktarının Faraday yasasına göre teorikte oluşması gereken madde miktarına oranına katodik akım verimi olarak tanımlanmıştır. Yukarıda yazılan sebepler ortadan kaldırıldığında veya etkileri azaltıldığında pratikte elde edilen miktar ile teorikteki miktar arasındaki farklar azalacaktır. Dolayısıyla elektroliz işlemi Faraday yasasına tam uyum gösterecektir (Gupta 2003, Yalçın ve Gürü 2010).

2.5 Deney Tasarımı

Deney tasarımı, bir sürecin performansını artırmak ve çıktıları optimize etmek için kullanılan istatistiksel ve analitik bir yöntemdir. Bu yaklaşım, süreci etkileyen faktörlerin sistematik olarak değiştirilmesi ve bu değişimlerin süreç çıktıları üzerindeki etkilerinin analiz edilmesine dayanmaktadır. Bağımsız değişkenler, doğrudan kontrol edilebilen tasarım faktörleri ile kontrol edilemeyen çevresel faktörler (gürültü değişkenleri) olarak sınıflandırılır. Deney tasarımının temel amaçları, süreç çıktıları üzerinde etkili faktörleri belirlemek, istenilen çıktıyı elde etmek için uygun tasarım değişkenlerini optimize etmek ve çıktı değişkenliğini azaltarak süreci daha kararlı hale getirmektir. Bu nedenle, deney tasarımı hem kontrol edilebilir hem de kontrol edilemez değişkenlerin etkilerini anlamak ve süreci optimize etmek için vazgeçilmez bir araçtır (Montgomery 2012, Antony 2014).



Şekil 2.23 Bir sürecin genel şematik gösterimi

Bir süreç veya sistem, genellikle bazı girdileri (örneğin, malzeme özellikleri) bir veya daha fazla ölçülebilir yanıt değişkenine sahip çıktılara dönüştüren işlemler, makineler, yöntemler, insanlar ve diğer kaynakların bir kombinasyonu olarak modellenabilmektedir. Şekil 2.23'te gösterilen modelde olduğu gibi, süreç değişkenleri ve malzeme özellikleri $X_1, X_2, \dots, X_n$, kontrol edilebilirken, çevresel faktörler veya bazı malzeme özellikleri $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$, gibi diğer değişkenler kontrol edilemezdir.

Deney tasarımı aşağıda listelendiği gibi birçok alanda kullanılabilir.

- Üretim ve endüstride enerji tüketimi optimizasyonu, ürün kalitesi, hata oranlarının azaltılması üretim süreçlerinin iyileştirilmesi, süreç değişkenlerinin ürünler ve üretim üzerindeki etkilerini anlamak
- Sağlık ve biyoteknoloji uygulamalarında klinik deneyler, tıbbi cihaz geliştirmek, ilaç etkinliklerini test etmek
- AR-GE ve mühendislik uygulamalarında ürün geliştirme, sistem ve yazılım tasarımları ve optimizasyon süreçlerinde
- Gıda ve tarım uygulamalarında, ürün ve tarımsal verimliliği artırma gibi birçok uygulamada deney tasarım yöntemlerinden faydalanılabilir.

Deney tasarımı, üç temel aşamadan oluşmaktadır: tekrarlama, rassallık ve bloklama (Şimşek 2014).

- **Tekrarlama:** Deneyin aynı koşullarda yeniden gerçekleştirilmesini ifade eder. Tekrarlama, deneysel hataların tahmin edilmesini sağlayarak sonuçların güvenilirliğini artırır. Deneylerin tekrar edilmesiyle elde edilen veriler, farklı gözlemler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemeye yardımcı olur. Ayrıca, tekrarlama sayesinde verilerin daha kesin ve güvenilir bir şekilde analiz edilmesi mümkün olur. Tekrar sayısının artması, deney ortalamalarının varyansını azaltarak daha net ve kararlı sonuçlara ulaşılmasını sağlar (Şimşek 2014).
- **Rassallık:** Rassallık, deney materyallerinin ve deney sırasının rastgele bir şekilde düzenlenmesi anlamına gelir. İstatistiksel analizlerin uygulanabilir olması için gözlemlerin ve hataların bağımsız bir şekilde dağıldığı varsayılır. Rassallık, bu bağımsızlık varsayımını destekleyerek istatistiksel yöntemlerin geçerli hale gelmesine olanak tanır (Şimşek 2014).
- **Bloklama:** Bloklama, deneysel doğruluğu artırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik, homojen özelliklere sahip deneysel materyalleri gruplar (bloklar) halinde organize ederek uygulanır. Farklı deneysel koşullar altında, homojen dağılıma sahip bu bloklar sayesinde sonuçların güvenilirliği artırılır ve değişkenliğin kontrol edilmesi kolaylaşır (Şimşek 2014).

Deney tasarımı, süreçlerin optimize edilmesi ve mevcut bir sürecin adımlarının performansının artırılmasında önemli bir rol oynar. Özellikle, bir ürün veya sürecin, kontrol edilemeyen faktörlere rağmen istenen kalite özelliklerini koruyabilmesi için geliştirilen yöntemlerin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Montgomery 2012).

2.5.1 Tam Faktöriyel Tasarım

Üretim şirketlerinde en sık kullanılan deney tasarımlarının iki seviyeli ve üç seviyeli tam ve kesirli faktöriyel tasarımlar olduğu genel olarak kabul edilmektedir. Faktöriyel tasarımlar, bir süreci veya sistemi etkileyen faktörlerin (ya da tasarım/süreç

parametrelerinin) bir yanıt üzerindeki ortak etkisini incelemek için kullanılır. Bu tasarımlar tam veya kesirli faktöriyel olabilir (Antony 2014).

Tam faktöriyel bir deney tasarımı, tüm faktörlerin seviyelerine ait tüm olası kombinasyonları içerir. Eğer bir tasarımda iki seviyede k faktör inceleniyorsa, bu tasarım 2^k adet deney içerir. Özellikle süreç veya tasarım parametrelerinin sayısının dörde eşit veya daha az olduğu durumlarda, iki seviyeli tam faktöriyel tasarımlar deneysel çalışmaların erken aşamalarında oldukça kullanışlıdır. Bunun temel nedeni, bu tasarımların, faktör seviyelerinin seçildiği aralıkta yanıtın yaklaşık olarak doğrusal olduğunun varsayılmasıdır (Montgomery 2012, Antony 2014).

Faktöriyel tasarımlar, birden fazla faktörün bir yanıt üzerindeki etkisinin ve bu faktörlerin birbirleriyle etkileşimlerinin araştırılmasının gerekli olduğu deneylerde geniş bir kullanım alanı bulur. Genel faktöriyel tasarımların analizi için birçok yöntem mevcut olmakla birlikte, bazı özel durumlar daha yaygın ve pratikte daha değerlidirler. Bu özel durumların en önemlisi, her bir faktörün yalnızca iki seviyeye sahip olduğu 2^k faktöriyel tasarımlardır.

2^k faktöriyel tasarımda, her bir faktör için iki seviye bulunmaktadır. Bu seviyeler nicel olabilir (örneğin sıcaklık, basınç veya zaman gibi belirli değerler) ya da nitel (örneğin iki makine, iki operatör ya da bir faktörün "yüksek" ve "düşük" seviyeleri). Tam bir 2^k faktöriyel tasarım, $2*2*2*...*2=2^k$ adet gözlem gerektirir. Bu tasarım, özellikle deneylerin başlangıç aşamalarında ve çok sayıda faktörün ele alınmasının gerektiği durumlarda oldukça faydalıdır. Aynı zamanda, minimum sayıda deney ile k faktörün tam bir analizinin yapılmasını sağladığı için tarama deneylerinde sıkça tercih edilmektedir (Montgomery 2012.) 2^k tam faktöriyel tasarımda k faktör sayısı arttıkça üstel olarak deney sayısı artmaktadır. Çok sayıda faktörün incelendiği durumlarda yapılması gereken deney sayısı da ciddi oranda artmaktadır.

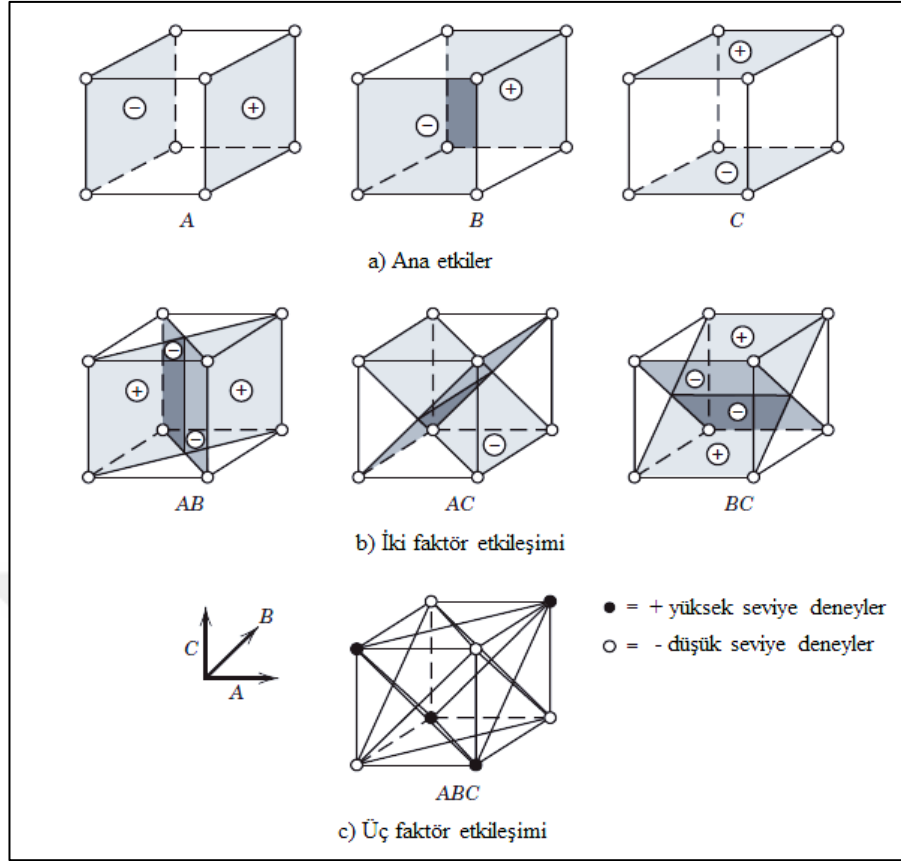
2.5.1.1 2³ Tam faktöriyel tasarım

Üç faktörün (bağımsız değişkenin) her biri için iki seviyenin (düşük ve yüksek) kullanıldığı bir deney tasarımıdır. Bu yöntem, faktörlerin ana etkilerini ve olası etkileşimlerini test etmek için kullanılmaktadır ve Çizelge 2,7’de matris şeklinde gösterilmiştir. Tasarım yapısı; birbirinden bağımsız üç adet değişken ve her bir değişken için iki farklı seviye (düşük ve yüksek) belirlenmektedir. Bu bağlamda deney sayısı $2^3=8$ adet olarak belirlenmektedir.

Çizelge 2.7 2³ tam faktöriyel tasarım matris gösterimi

Deney sayısı	Faktör		
	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

2³ tasarımdaki sekiz deney kombinasyonu arasında yedi serbestlik derecesi vardır. Üç serbestlik derecesi A, B ve C'nin ana etkileriyle ilişkilidir. Diğer dört serbestlik derecesi AB, AC ve BC ile ve ABC etkileşimleri ile ilişkilidir, serbestlik derecelerinin geometrik gösterimi Şekil 2.24’te verilmiştir.



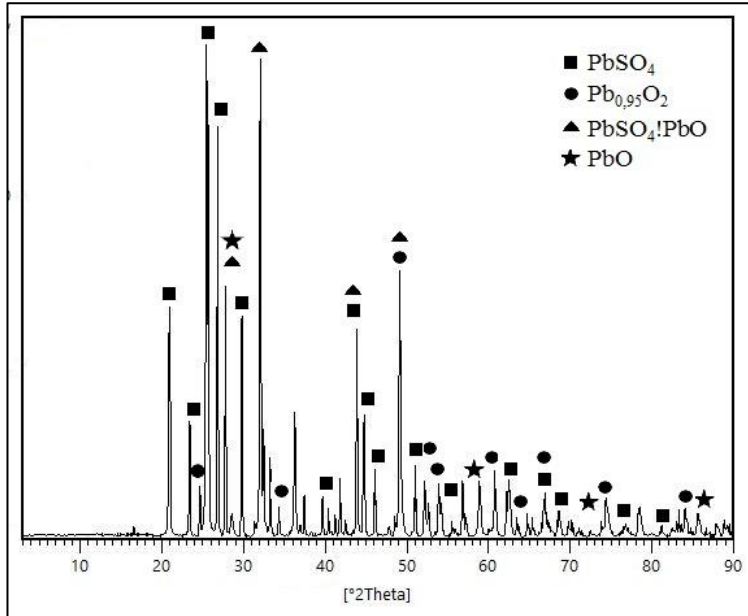
Şekil 2.24 2^3 faktöriyel tasarımda faktörlerin etkileşimlerinin geometrik gösterimi (Montgomery 2012)

3. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışmasında hurda kurşun asit akülerden kurşun geri kazanımı için farklı metotlar üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Dünya üzerinde yaygın olarak uygulanan geri kazanım yöntemlerinde çevresel zararlar ve yüksek enerji tüketimleri nedeniyle farklı bir metot geliştirmek amacıyla; hurda akü pastasından kükürt uzaklaştırma, derin ötektik çözücüler (DÖÇ) içinde pastanın çözündürülmesi ve elektrokimyasal kurşun metal üretimi aşamaları incelenmiştir. İkinci aşamada ise kurşun pastanın çözünmeyen kısımlarının pirometalurjik yöntemlerde değerlendirilmesi için çeşitli incelemelerde bulunulmuştur. Tez çalışmasında yapılan deneylerde hammaddeler, analiz cihazları, alet ve ekipmanlar, uygulanan yöntemler ve deney çalışmaları aşağıda anlatılmıştır.

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

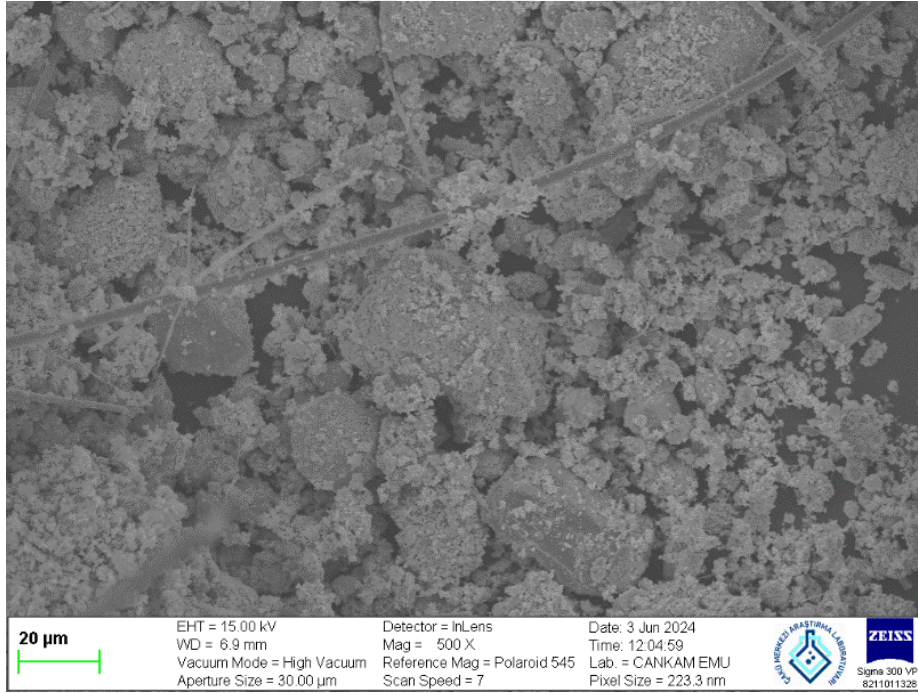
Deneylerde kullanılan kurşun pastası AKO Akü Fabrikası Geri Kazanım Tesisi'nden tedarik edilmiştir. Kurşun pastanın X-ray difraktogramı ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Rigaku MiniFlex marka XRD cihazıyla çekilmiştir. Kurşun pastaya ait XRD görüntüsü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan kurşun pastaya ait X-ışını difraksiyon analizi

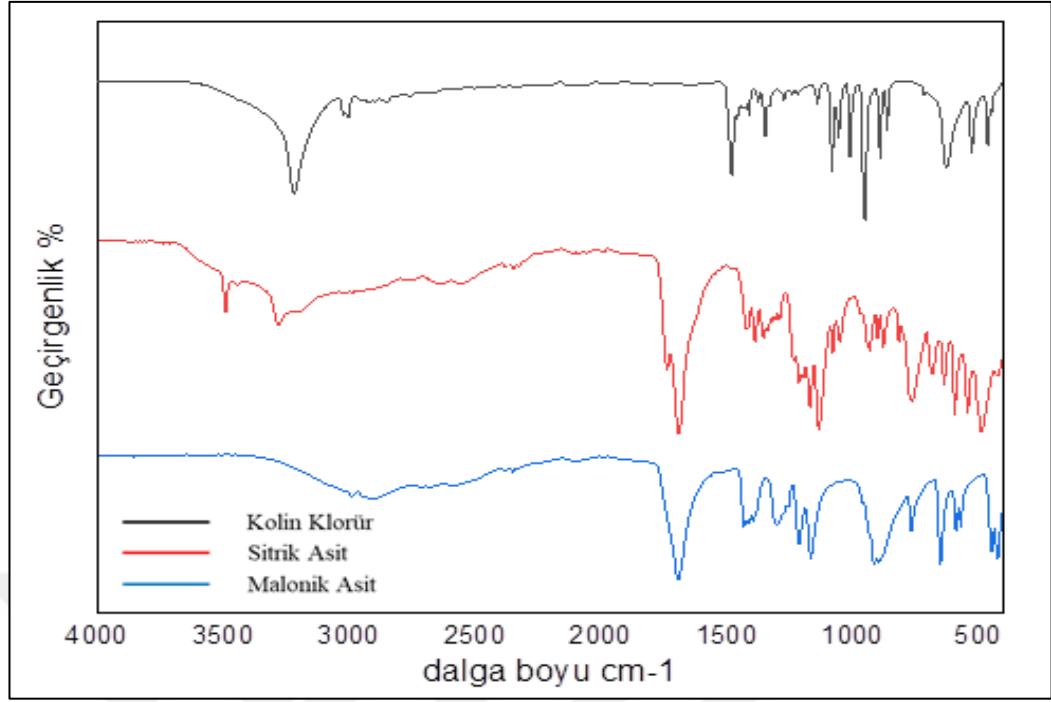
Karatekin Üniversitesi Merkezi araştırma laboratuvarında bulunan Carl Zeiss Sigma 300VP marka SEM cihazı ile görüntüleri alınmıştır. Deneylerde kullanılan kolinklorür (ChCl), malonik asit, sitrik asit Sigma-aldrich marka ve analitik saflıktadır. FTIR analizleri Karatekin Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Tensor 2 Bruker marka cihaz ile yapılmıştır. Farklı kurşun türlerinin çözünürlüklerinin incelemesinde ise analitik saflıkta Sigma aldrich marka PbO, PbO₂, PbCO₃, PbSO₄ kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasallar deneyler öncesinde çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiştir. Kurşun pastanın Şekil 3.1’de verilen XRD difraktogramı incelendiğinde PbO, PbSO₄ ve PbO₂ yapılarını barındırdığı görülmektedir. Kurşun pastanın SEM görüntüsü Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Kristal yapılar bir sonraki bölümde tartışılmıştır.



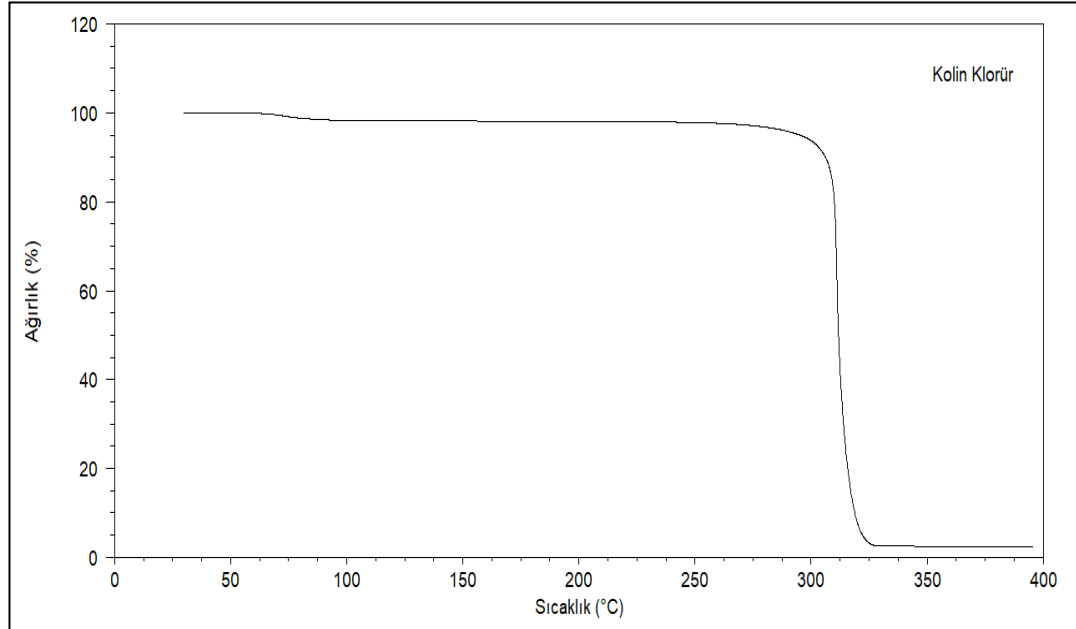
Şekil 3.2 Kurşun pasta SEM görüntüsü

DÖÇ için gerekli olan kolinklorür, malonik asit ve sitrik asitin kimyasal bağ yapılarını incelemek için FTIR spektrumunun (Şekil 3.3) analizine başvurulmuştur. DÖÇ oluşumu ve kullanılan hammaddelerin kıyaslanması Bölüm 4’te detaylı olarak incelenmiştir.

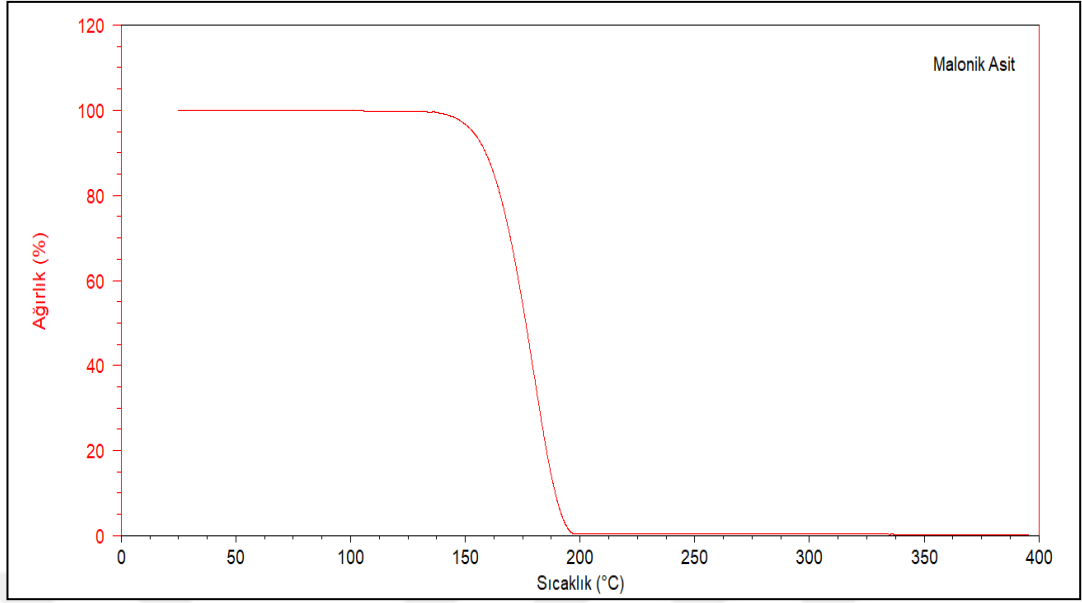


Şekil 3.3 Kolin klorür, Sitrik asit ve malonik asit FTIR görüntüsü

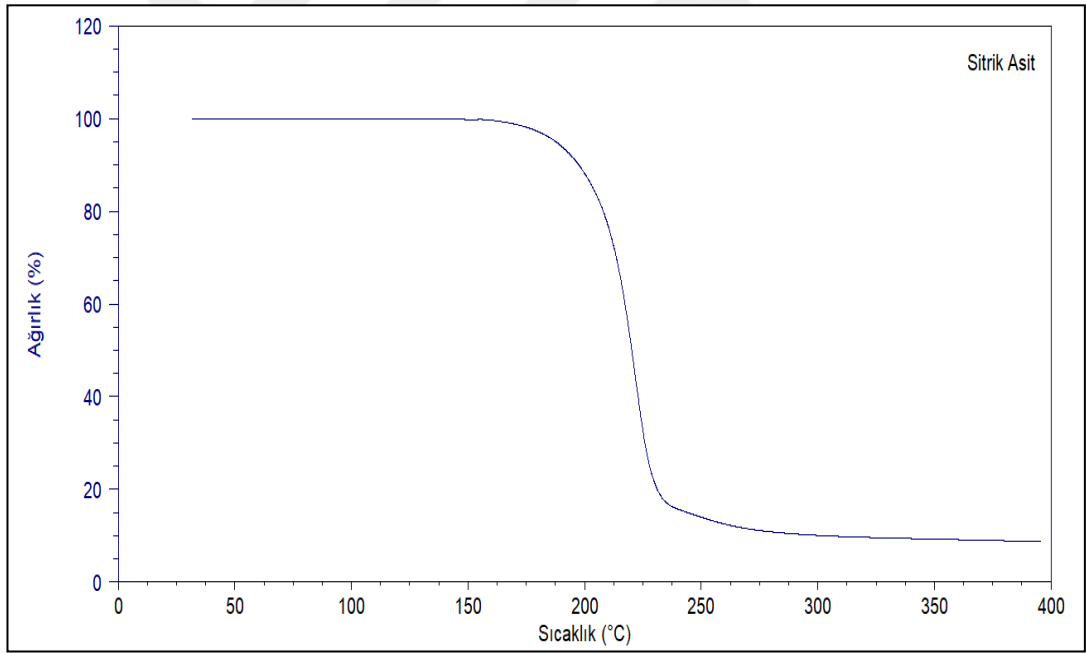
Şekil 3.4-3.5 ve 3.6 DÖÇ hazırlamak için kullanılan kimyasallara ait termogramlar (TGA) verilmektedir.



Şekil 3.4 Kolin klorür TGA görüntüsü



Şekil 3.5 Malonik asit TGA görüntüsü



Şekil 3.6 Sitrik asit TGA görüntüsü

3.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler

Deneyler yapılırken ısıtıcı karıştırıcı, etüv, su banyosu, kül fırını ve çeşitli cam ve seramik malzemelerden (beher, bütet, nuçe erleni, desikatör, porselen kroze vb.)

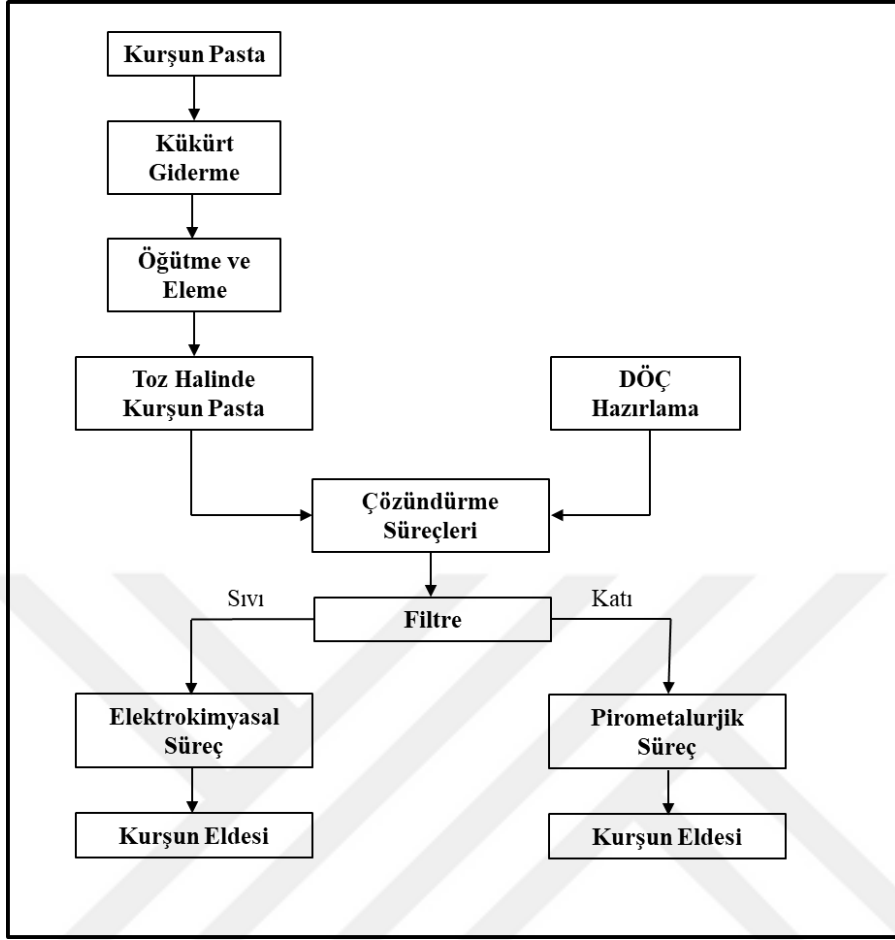
yararlanılmıştır. Ön hazırlık olarak kurşun pasta Utest marka disk öğütücü kullanılarak öğütülmüştür.



Şekil 3.7 Elektroliz deney düzeneği

3.3 Deneylerin Yapılışı

Tez çalışmasında yapılan deneylerin akış şeması Şekil 3.8’de ile gösterilmektedir. Çalışmalarda kullanılan akü pastasının kimyasal yapısı X-ışını difraksiyon cihazı, SEM-EDX cihazları ve literatürde kullanılan çeşitli kimyasal analiz yöntemleri ile tanımlanmıştır. Deneyler akış şemasında gösterildiği sıralama ile yapılmıştır. Hurda akülerden elde edilen pastanın kükürtü giderilmiştir. Farklı bir alanda DÖÇ’ler hazırlanmıştır. Kurşun pasta DÖÇ içerisinde çözündürülmüştür. Filtrat ve çözünmeyen katı faz iki farklı araştırma konusu yapılmıştır. Filtrat içerisinden elektro-kimyasal olarak kurşun kazanımı çalışılmıştır. Çözünmeyen katı faz ise pirometalurjik yöntemlerle çalışma konusu yapılmıştır.



Şekil 3.8 Deney akış şeması

3.3.1 Kükürt giderme deneyleri

Deneylerin ilk aşamasında kurşun pastanın içerisinde bulunan $PbSO_4$ 'e bağlı kükürt sodyum karbonat (Na_2CO_3) kullanılarak sodyum sülfat (Na_2SO_4) olarak çözelti içerisinde alınmıştır. Bu yöntem literatürdeki yöntemlere benzer şekilde yapılmış ve kükürt giderme verimleri incelenmiştir. Kükürt giderme deneylerinde 1/2-1/5-1/10 katı-sıvı oranları ve 1:1, 1:1.05, 1:1.1 $PbSO_4$ - Na_2CO_3 mol oranları kullanılarak kükürt giderme verimleri tespit edilmiştir. Deneylerde sıcaklık 45 °C, karıştırma hızı 600 dev/dak. ve karıştırma süresi 100 dakika olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen kükürtsüz kurşun pasta yıkama ve kurutma işlemleri sonrasında öğütülerek DÖÇ içerisinde çözündürme deneylerinde kullanılmıştır.

3.3.2 Derin Ötektik Çözücü hazırlama

Derin ötektik çözücüler (DÖÇ) için hidrojen bağ alıcı olarak kolin klorür (ChCl), hidrojen bağ verici olarak malonik asit (MA) ve sitrik asit (SA) seçilmiştir. DÖÇ'ler 60 °C sıcaklıkta homojen ve berrak sıvı sekline gelene kadar karıştırılarak hazırlanmıştır (Florindo *et al.* 2014). Hazırlanan çözeltiler FTIR ve TGA cihazları yardımıyla karakterize edilmiştir.

3.3.3 Kurşun pasta çözündürme deneyleri

Hazırlanan DÖÇ'ler daha önceden kükürtten arındırılmış kurşun pasta ile sabit sıcaklık ve karıştırma hızında 24 saat karıştırılarak çözündürme yapılmıştır. Kurşun pastanın karmaşık yapısı nedeniyle hangi türlerin DÖÇ içinde çözünebildiğini anlamak için analitik saflığa sahip $PbCO_3$, $PbSO_4$, PbO , PbO_2 gibi kurşun bileşikler aynı şartlarda DÖÇ'ler içerisinde ayrı ayrı karıştırılmıştır. Tüm karıştırma işlemleri sonrasında süzülen çözeltiler, çözünmüş kurşun miktarlarının tayini için ICP cihazında analiz edilmiştir.

3.3.4 Kurşun pasta çözündürme deneyleri ve incelenen değişkenler

Çözündürme deneylerinin ilk aşaması olarak DÖÇ'ler hazırlanmıştır. Kolin klorür ile malonik asit (ChCl-MA) ve kolin klorür ile sitrik asit (ChCl-SA) 1:1 mol oranındaki DÖÇ'ler içerisine kükürtten arındırılmış kurşun pasta ilave edilerek ayrı ayrı çözündürülmüştür. Çözünürlük için farklı sıcaklık, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı ile ilgili ön denemeler yapılmıştır. Yapılan ön denemelerde bu farklı parametreler ile ilgili başarılı sonuçlar alınamamıştır. Literatüre girmiş yöntem olarak sabit sıcaklık, katı sıvı oranı ve karıştırma hızı belirlenerek 24 saat süreyle kesintisiz karıştırma işlemi yapılmıştır.

3.3.5 Çözündürme sonrası elektrokimyasal deneyler ve incelenen değişkenler

Çözündürme deneyleri sonrasında elektrokimyasal kurşun eldesi çalışmaları yapılmıştır. Çözünmüş kurşun içeren ChCl-MA ve ChCl-SA çözeltileri elektrokazanım için çeşitli ön denemelere tabi tutulmuştur. Bu ön denemelerde $25-500 \text{ A/m}^2$ sabit akım, $20-80 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında değişen sabit sıcaklık ve $0,5-5\text{M}$ arasında değişen DÖÇ konsantrasyonlarında çeşitli elektroliz denemeleri yapılmıştır. Deney sayısının artması ve karakterizasyonların zorlaşması nedeniyle tez çalışmasında 2^3 tam faktöriyel deney tasarımı kullanılmıştır. Ön denemelerde elde edilen veriler referans alınarak, ChCl-MA deneylerinde $50-250 \text{ A/m}^2$ sabit akım, $1-3 \text{ M}$ sabit molarite ve $20-60 \text{ }^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıklar kullanılmıştır. ChCl-SA deneylerinde ise $50-250 \text{ A/m}^2$ sabit akım, $0,5-2 \text{ M}$ sabit molarite ve $20-60 \text{ }^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıklar kullanılmıştır. Katodik verim, enerji ihtiyacı Faraday yasasından yararlanılarak bulunmuştur. Elektroliz deneylerinde elektrotlar arası mesafe ve elektroliz hücresinin hacmi sabit tutulmuştur.

3.3.6 Çözünmeyen katı faz üzerinde pirometalurjik yöntemler

Çözündürme deneylerinde çözünmeyen katı faz, pirometalurjik olarak kurşun ve türevlerine dönüşümünü araştırmak için çeşitli deneyler yapılmıştır. İlk olarak herhangi bir katkı ve kimyasal madde kullanmadan $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon, ikinci bir tasarımda ise örnek üzerine azot hidrojen ($\text{N}_2\text{-H}_2$) gaz karışımı ile $400-600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de katı fazın tepkimeleri incelenmiş ve kurşun asit akü üretiminde kullanılabilecek kurşun oksit üretimi araştırılmıştır.

3.4 Analizler

3.4.1 Kimyasal analizler

3.4.1.1 Kurşun türevleri tayini

Hurda akü pastasında bulunan PbSO_4 , PbO_2 , PbO , Pb endüstride ve literatürde kullanılan kimyasal yöntemlerle yüzdelik olarak tayin edilmiştir. PbO_2 , asidik koşullar altında hidrojen peroksit çözeltisi ile indirgenerek ve daha sonra kurşun pastadaki PbO_2 içeriğini belirlemek için bir KMnO_4 çözeltisi ile titre edilmiştir. PbO , PbSO_4 ve Pb metalinin kimyasal analizi aşağıda belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, kurşun pastada bulunan PbO 'yu çözmek için numuneye %5 asetik asit çözeltisi eklenerek ve daha sonra karışım süzölmüştür. Süzöntü, amonyak (NH_3) ile pH 5–6'ya ayarlanmış ve daha sonra PbO içeriğini belirlemek için EDTA-2Na ile titre edilmiştir. PbSO_4 ve Pb içeren filtrelenmiş kalıntı, yüksek konsantrasyonlu bir NaCl çözeltisinde çözülerek ikinci defa filtre edilmiştir. Son olarak, ikincil süzöntü, NH_3 kullanılarak pH 5–6'ya ayarlandı PbSO_4 içeriğini belirlemek için EDTA-2Na ile titre edilerek ikincil kalıntı seyreltilmiş bir nitrik asit çözeltisinde çözüldükten sonra, Pb içeriğini belirlemek için EDTA-2Na ile titre edilmiştir (TS ISO 11441. TS EN 13086. Deng *et al.* 2020, Xie *et al.* 2023, Zhang *et al.* 2023). Kükürt giderme deneylerinde yüzde verim hesabı aşağıda belirtilen denklem 3.1 ile hesaplanmıştır.

$$\text{kükürt giderme oranı \%} = \frac{m_1 w_1 - m_2 w_2}{m_1 w_1} \quad (3.1)$$

m_1 ; kurşun pasta kütlesi

w_1 ; kurşun pastanın kükürt yüzdesi

m_2 ; kükürtü giderilmiş pasta kütlesi

w_2 ; kükürtü giderilmiş pastanın kükürt yüzdesi

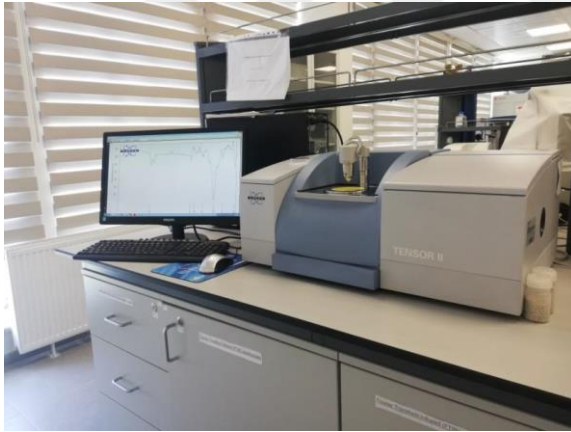
Çizelge 3.1 Kurşun pasta kimyasal bileşimi

	PbCO_3	PbSO_4	PbO_2	PbO	Pb	Toplam Pb
Kurşun Pasta	-	64,94	9,43	13,11	4,39	69,09

3.4.2 Aletli Analiz Yöntemleri

3.4.2.1 FTIR spektroskopisi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), bir tür titreşim spektroskopisidir. FTIR matematiksel Fourier dönüşümü ile ışığın infrared (kızılötesi) yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen analitik bir yöntemdir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, kimyasal yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik veya alifatik olup olmadığı tespit edilebilmektedir (Skoog *et al.* 1998). Deneylerde kullanılan organik hammaddeler, hazırlanan DÖÇ'ler Şekil 3.9'da görülen FTIR cihazı ile incelenmiştir.



Şekil 3.9 Bruker Tensor 2 FTIR cihazı

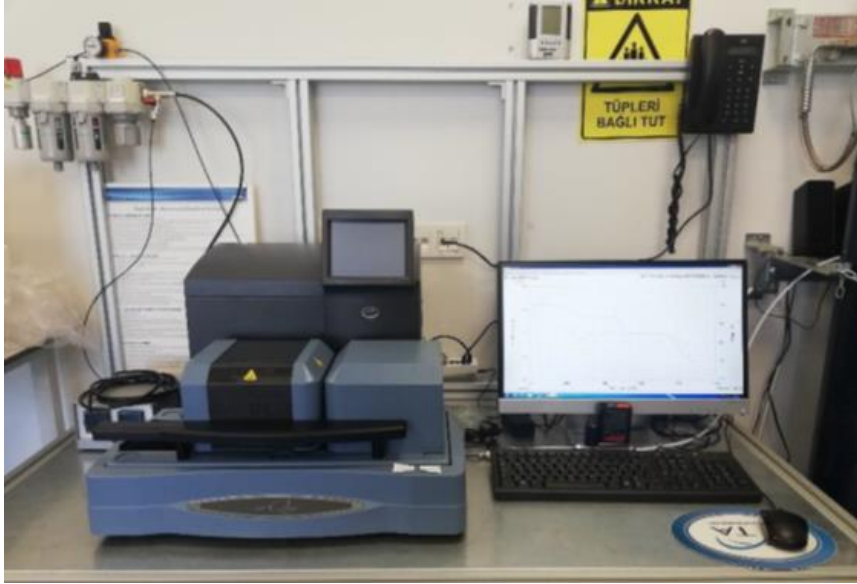
3.4.2.2 İndüktif eşleşmiş plazma (ICP)

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopi tekniği katı veya sıvı numunelerde elementlerin doğru ve hassas bir şekilde nitel ve nicel olarak ölçülmesi tekniğidir. Analiz edilmek istenen örnek içerisindeki elementler ICP ile iyonlaştırıldıktan sonra optik emisyon spektrometresine gönderilmektedir. ICP yüksek sıcaklık iyon kaynağıdır. Genel olarak ağır metallerin tayini için tercih edilen ICP-OES ile element analizi, elektromanyetik indüksiyonla 10.000 °K sıcaklığa kadar erişebilen argon plazması

tarafından numunenin uyarılması sağlanmakta ve elementlerin yaydıkları spesifik dalga boylarına göre tespit edilmesi sağlanmaktadır. Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi ile tespit edilen elementlerin konsantrasyonları tayin edilmektedir. Pb'nin DÖÇ içerisindeki çözünürlüğünün tespit edilmesinde ICP tekniği kullanılmıştır. Spectroblue marka cihaz kullanılmıştır.

3.4.2.3 Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal gravimetrik Analiz (TGA), bir malzemenin kütlesinin, kontrollü bir gaz akışında ve kontrollü bir sıcaklık programı altında sıcaklık veya zaman fonksiyonu olarak takip edilebildiği kantitatif bir tekniktir. Sıcaklığa karşı kütle grafiği (termogravimetrik eğri veya termogram), termal kararlılıkların, tepkime hızının, tepkime prosesinin ve numune bileşiminin değerlendirilmesine izin verir. Deneylerde kullanılan organik hammaddeler, hazırlanan DÖÇ'ler Şekil 3.10'da görülen TA Instruments SDT-Q600 marka ve model TGA cihazı ile incelenmiştir.



Şekil 3.10 TA Instruments SDT-Q600 termogravimetrik analiz cihazı

3.4.2.4 X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)

X-Işını Kırınım difraktometresi (XRD), her bir kristal fazın karakteristik atomik dizilimlerine dayalı olarak X-ışınlarını kendine özgü bir düzen içerisinde kırması temeline bağlı çalışmaktadır. Her bir kristal faz için bu kırınım şekli bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu ile kristalin maddeler, kayaç ve cevherler, metal ve metal alaşımları ince film bileşen tayinleri ve polimerlerin nitel nicel analizleri yapılmaktadır (Uğur 2022). Tez çalışmasında kullanılan kurşun pasta, çözündürme işlemlerinde elde edilen katı faz, elektroliz sonrası elde edilen kurşun ve ısıtıl işlem sonrasında elde edilen ürünlerin tamamının analizleri XRD analizleri Rigaku Ultima IV X ışını kırınım cihazı ile yapılmıştır. Öğütülerek toz haline getirilen numuneler $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ de taranmıştır.

3.4.2.5 X-ışını floresans spektrometresi (XRF)

X ışını floresansı, yüksek enerjili X ışınları ya da gama ışınları bombardımanına uğratarak uyarılan bir malzemeden karakteristik "ikincil" (ya da floresansal) X ışınlarının yayılmasıdır. Elementlerin verdiği bu ışımaların dalga boyu her element için farklıdır yani bu ışımalar o elementin parmak izi gibidir. Işımanın dalga boyunun belirlenmesiyle analizi yapılan elementin cinsi (nitel), ışın yoğunluğunun ölçülmesi sonucunda ise elementin konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir. Bu yöntem özellikle de metal, cam, seramik ve inşaat malzemelerinin incelenmesinde kullanılmaktadır (De Viguerie 2009). Tez çalışmasında hammadde olarak kullanılan kurşun pastanın elementel içeriğinin analizinde Rigaku ZSX Primus II marka XRF cihazı kullanılmıştır.

3.4.2.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu tipidir. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindek farklı sinyaller üretir. Elektron demeti yüzeyi tarar ve demetin konumu, algılanan

sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur. Böylece numune yüzeyinin topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi verir. Tez çalışmasında kullanılan kurşun pasta, çözündürme işlemlerinde elde edilen katı faz, elektroliz sonrası elde edilen kurşun ve ısıtma işlem sonrasında elde edilen ürünlerin tamamı Carl Zeiss Sigma 300VP model SEM cihazında görüntülenmiştir.



Şekil 3.11 Carl Zeiss Sigma 300VP model SEM cihazı

3.4.2.7 Döngüsel voltametri

Voltametrik yöntem, bir gösterge çalışma elektrodunun polarize olduğu durumda akımın, uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak ölçüm yapılmasına dayanan elektroanalitik bir yöntemdir (Skoog *et al.* 2004).

Voltametrik yöntemlerden olan döngüsel voltametri (CV) ile yükseltgenme-indirgenme (redoks) tepkimeleri, elektrotların yüzeylerindeki elektron transfer mekanizmaları, tepkime ara ürünlerinin ve elektrotlarda oluşan ürünlerin tespitinde kullanılmaktadır. Ayrıca bazı organik türler ve sulu çözeltiler içindeki inorganik iyonların tespit edilmesinde de kullanılmaktadır (Wang 2000, Skoog *et al.* 2004). Deneylerde Biologic VMP 300 potansiyostat cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.12 Biologic VMP 300 potensiyostat cihazı ve deney düzeneği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Kükürt Giderme Deneyleri

Kurşun pastada Na_2CO_3 ile kükürt giderme yapılmıştır. Katı halde alınan kurşun pasta sulu Na_2CO_3 çözeltisine 1/2-1/5-1/10 katı-sıvı oranı ve stokiometrik olarak kurşun pasta ve Na_2CO_3 1:1-1:1.05 ve 1:1.1 mol oranları kullanılarak ilave edilmiştir. Sabit karıştırma hızında (600 dev.dak^{-1}) 100 dakika boyunca karıştırılarak belirli periyotlarda katı faz numunesi alınarak PbSO_4 'ün kurşun pasta içerisindeki azalma miktarları tespit edilmiştir. Çalışmanın bu kısmında kurşun pastadan kükürt giderme işlemi, bir sonraki kurşun pasta çözündürme adımında, sülfat iyonlarının varlığı ve sistemdeki serbest protonların (H^+), sülfürik asit oluşumuna yol açabileceği ve çözünmeyi etkileyebileceği düşünülmüş ve yapılmıştır.

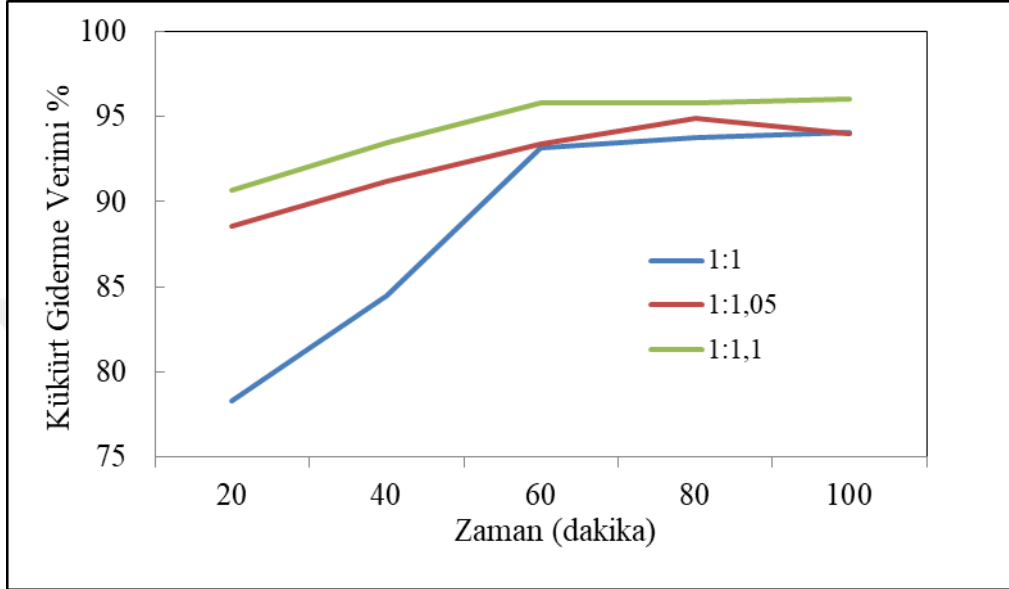
4.1.1 Sodyum karbonat ile kükürt giderme

Literatürde daha önceden yapılan çalışmalar referans alınarak, sıcaklığın kükürt giderme süreci üzerinde etkisinin olmaması nedeniyle deneylerde sıcaklık etkisi araştırılmamıştır (Lyakovet *al.* 2007). Ancak kükürt giderme işlemi çözelti içerisinde yapılacağı için tepkime sonucunda elde edilen sodyum sülfatın çözünürlüğü düşük olacağı için deneyler 45°C sıcaklıkta yapılmıştır. Kükürttten arındırılmış kurşun pastanın PbSO_4 içeriği %0,82 olarak bulunmuştur.

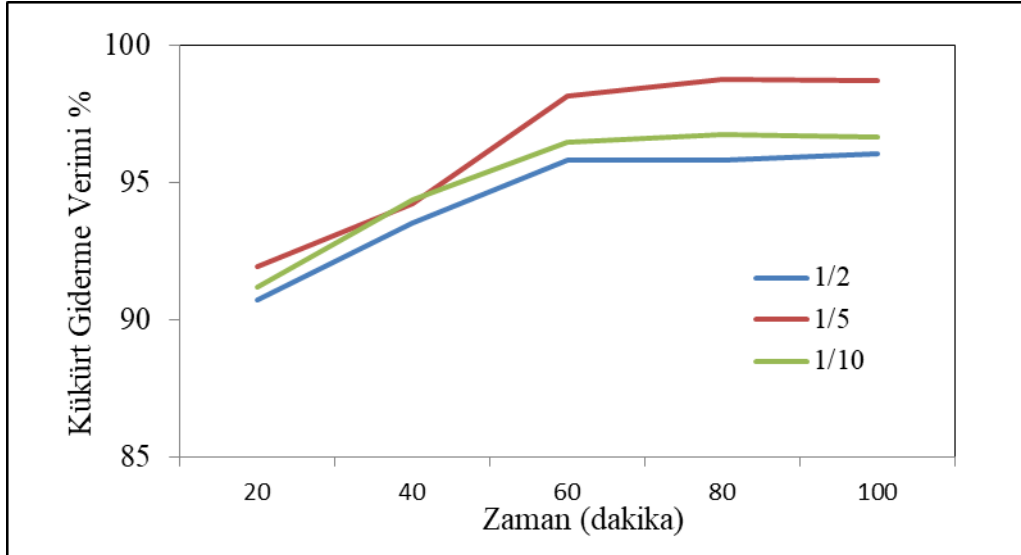
4.1.1.1 Sodyum karbonat konsantrasyonu ve katı/sıvı oranının etkisi

Farklı konsantrasyon ve katı sıvı oranları ile sabit sürelerde yapılan deneylerde en yüksek verim için uygun şartlar belirlenmiştir. 1/2 katı-sıvı oranı kullanılarak yapılan deneylerde 100 dk sonunda 1:1, 1:1,05, 1:1,1 mol oranında kükürt giderme verimi sırasıyla %94,1-94-96,06 olarak bulunmuştur. 1/5 katı-sıvı oranında verim sırasıyla %93,46-95,7-96,55 ve 1/10 katı-sıvı oranında verim %93,33-95,71-95,9 olarak bulunmuştur. Çözeltideki Na_2CO_3 konsantrasyonunun artırılması (1:1,1) ve katı-sıvı

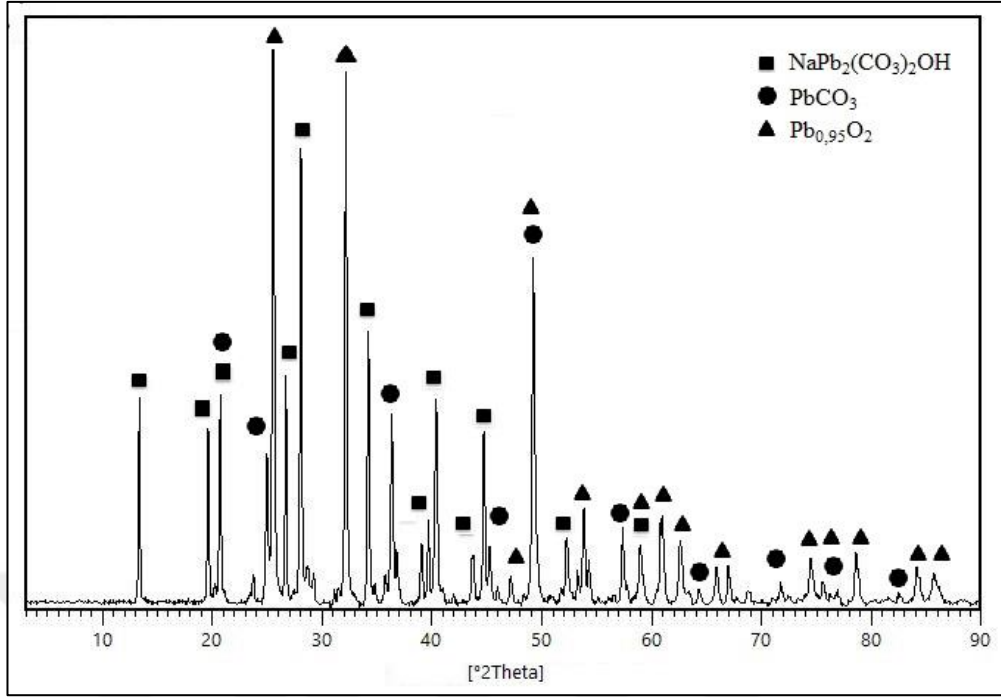
oranının azaltılması (1/5) ile en yüksek verim %96,55 olarak bulunmuştur. Liteatürdeki birbirinden bağımsız sodyum karbonat ile kükürt giderme çalışmalarında 30-60 dakika karıştırma sürelerinde %92,4 ile %95 arasında değişen kükürt giderme verimleri raporlanmıştır (Lyakov *et al.* 2007, Lee 2009).



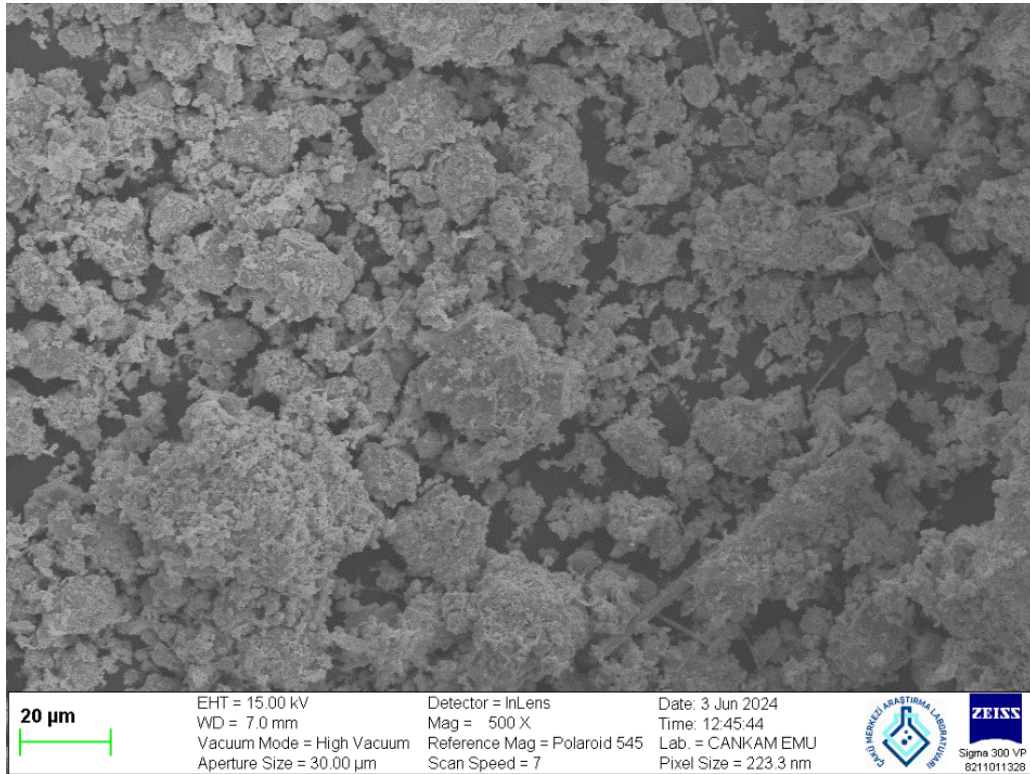
Şekil 4.1 1/2 katı sıvı oranında kükürt giderme verimi



Şekil 4.2 1:1,1 PbSO₄/Na₂CO₃ mol oranı için farklı katı-sıvı oranlarında kükürt giderme verimi (45 °C ve 600 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı).



Şekil 4.3 Kükürtü giderilmiş kurşun pasta XRD analizi



Şekil 4.4 Kükürtü giderilmiş kurşun pasta SEM görüntüsü

4.2 Derin Ötektik Çözelti Hazırlama

Derin ötektik çözeltiler literatür özeti bölümümde anlatıldığı üzere hidrojen bağ alıcı ve hidrojen bağ verici iki farklı maddenin birleşimiyle elde edilmektedir. İki farklı hazırlanma yöntemi vardır. Bunlardan ilki öğütme yöntemi olarak bilinen ve daha çok farmokoloji alanında kullanılan yöntemdir. DÖÇ eldesi, iki bileşen karıştırıldıktan sonra havan veya tokmak yardımıyla homojen bir sıvı oluşuncaya kadar öğütülmesi şeklinde yapılmaktadır. Diğer yöntem ise daha yaygın olarak kullanılan 100 °C'nin altında bir sıcaklıkta birbiri ile karıştırılan bileşenlerin homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılması şeklindedir. Deneysel çalışmalarda seçilen iki farklı tip DÖÇ ısıtma yöntemiyle hazırlanmıştır.

Deneylerde kolin klorür ve malonik asit (ChCl-MA), kolin klorür ve sitrik asit (ChCl-SA) karışımları kullanılmıştır. Her iki çözücü 1:1 mol oranında 60 °C sıcaklıkta homojen bir karışım olana kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırılarak elde edilmiştir. Deneylerde 60 °C sıcaklığın seçilmesinde Marchel et al. 2002'de DÖÇ'lerin termal kararlılığı ile ilgili yapılan çalışma etkili olmuştur. Çalışmada, DÖÇ'lerin literatürde bulunan TGA verilerinden daha düşük termal kararlılığa sahip oldukları raporlanmıştır (Marchel et al. 2022).

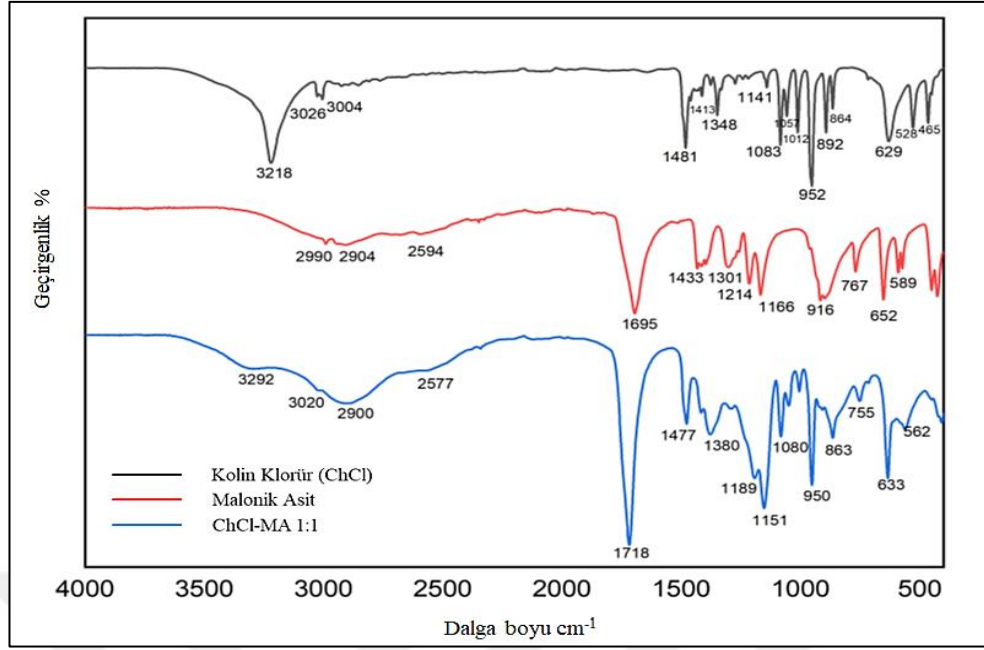
Elde edilen çözeltiler FTIR ve TGA cihazları yardımıyla karakterize edilerek yoğunluk, iletkenlik gibi mekanik özellikleri de incelenmiş ve daha önce yapılmış farklı çalışmalarda elde edilen DÖÇ'ler ile kıyaslamaları yapılmıştır.

4.2.1 Derin ötektik çözelti karakterizasyonu

Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan çözeltiler FTIR ve TGA cihazları yardımıyla karakterize edilmiş ayrıca yoğunluk, iletkenlik gibi fiziksel özellikleri de incelenmiş ve literatürde farklı çalışmalarda kullanılan DÖÇ'ler ile kıyaslamaları yapılmıştır. FTIR taraması 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında yapılmıştır.

4.2.1.1 Derin ötektik çözelti FTIR analizi

Şekil 4.5'te gösterildiği üzere 1695 cm^{-1} yakınındaki pik, malonik asidin karbonil gerilme bölgesine karşılık gelmektedir. Bu pikin geniş yapısı, neredeyse eşit hidrojen gücüne sahip iki dimer halkasını (malonik asidin iki özdeş C=O grubuyla ilişkili) yansıtmaktadır. DÖÇ oluşumuyla, bu titreşim modu önemli ölçüde daha az yoğun hale gelir ve daha yüksek bir dalga sayısına (1718 cm^{-1}) doğru kaymıştır. Karboksilik asitlerde, C=O gruplarının serbest olduğu ve OH gruplarının başka bir gruba hidrojen bağıyla bağlı olduğu gruplar gözlemlenebilir. Yukarıda bahsedilen dalga sayısındaki kaymanın (yani $1695\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$) temelinde, malonik asitlerin C=O grupları ötektik karışımda çoğunlukla serbest olması yatmaktadır. Öte yandan, OH grupları hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla kolin klorürün Cl'siyle güçlü bir şekilde ilişkilidir. Bu gözlem, IR spektrumundaki OH gerilme bölgesinden de ($3200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$) doğrulanabilir. Malonik asit spektrumunda, karboksilik asitlerdeki kuvvetli hidrojen bağı dimer halkalarının karakteristiği olan, 3100 cm^{-1} 'in altında merkezlenen güçlü geniş pikler gözlenir. Bu geniş piklerin üzerine, C-H ve C-C karşılık gelen daha keskin piklere rastlanmıştır. Ayrıca bahsedilen bu geniş pikler ötektik çözeltinin spektrumunda da gözlenmektedir. Ancak, DÖÇ sisteminin sıvı ve amorf yapısı nedeniyle, daha keskin pikler görülmektedir. DÖÇ'ün spektrumunda, 3300 cm^{-1} 'lik daha yüksek bir dalga sayısında yeni bir geniş pikin ortaya çıkması, saf malonik asitte bulunan hidrojen bağı halkalı dimerlere kıyasla daha zayıf hidrojen bağlarının oluşumuna karşılık gelen, malonik asidin OH gruplarının varlığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, saf kristalin kolin klorürün IR spektrumunda gözlenen OH (kolin)-Cl'ye karşılık gelen 3220 cm^{-1} 'deki belirgin pik, DÖÇ'ün IR spektrumunda gözlenmez. Bu nedenle, IR spektrumunda OH gerilme bölgesinin geniş yapısı, çok sayıda hidrojen bağının varlığını ortaya koymaktadır. Bunların DÖÇ sistemindeki varlığı önemlidir, çünkü hidrojen bağları kolin klorürün kafes enerjisini ve ötektik karışımın erime noktasını azaltır. Ayrıca, böyle bir hidrojen bağı ağı nedeniyle, DÖÇ oda sıcaklığında şeffaf, renksiz bir sıvı olarak bulunmaktadır (Thorat *et al.* 2018, Ju *et al.* 2025).

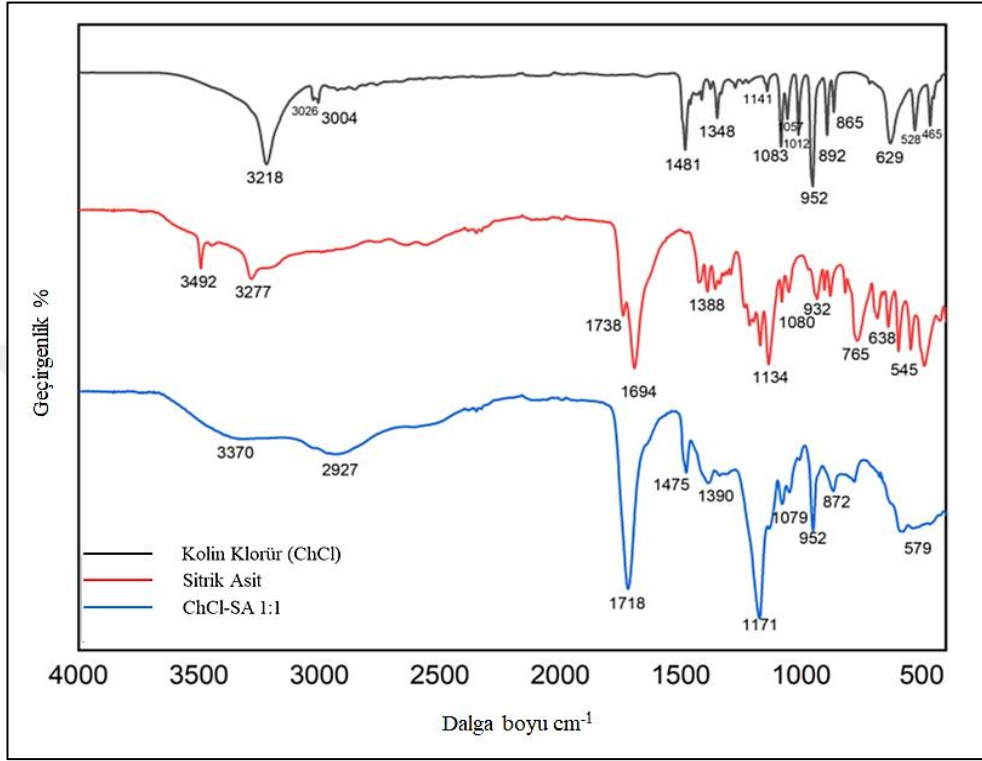


Şekil 4.5 Kolin klorür-Malonik asit (ChCl-MA 1:1) derin ötektik çözelti FTIR analizi

Şekil 4.6'da verilen FTIR spektrumlarında gösterilen ChCl, SA ve ChCl-SA için sırasıyla 3218, 3492 ve 2927 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, O-H bağı titreşiminin gerilmesiyle ilişkilidir. 2924 cm^{-1} 'deki pik kaymasıyla olarak görülen bölgede DÖÇ'ler için O-H bağı yani hidrojen bağı geniş bir spektrum olarak tespit edilmiştir. Bu durumda geniş pik DÖÇ içinde ChCl ve SA tarafından kurulmuş hidrojen bağı etkileşimleri olarak yorumlanabilir. C-H gerilme titreşimleri sırasıyla ChCl, CA ve DÖÇ'ler için 3218, 3277 ve 2927 cm^{-1} 'de gözlemlendi. DÖÇ kümesi için C-H gerilme titreşimi için pik kayması, ChCl ve SA arasındaki H-bağı oluşumundan kaynaklanmaktadır. 1694 ve 1738 cm^{-1} yakınındaki pik, sitrik asidin karbonil gerilme bölgesine karşılık gelmektedir. DÖÇ oluşumunda 1718 cm^{-1} 'de pik kayması yukarıda da anlatıldığı gibi karboksilik asitlerde, -C=O gruplarının serbest olduğu ve -OH gruplarının başka bir gruba hidrojen bağıyla bağlı olduğu gruplar gözlemlenebilir. Pikteki kaymanın (yani 1694-1718 cm^{-1}) temelinde, sitrik asitlerin -C=O gruplarının ötektik karışımda çoğunlukla serbest olması yatmaktadır.

ChCl-SA1:1 DÖÇ'ler, parmak izi bölgesinde 952 cm^{-1} 'de gözlenen pik C-H bükülmesi (-CH_3) olarak tespit edilmiştir ve bu ChCl spektrumlarına özgüydü ve SA spektrumunda yoktu. Genel olarak, DÖÇ'lerin spektral profili, SA'ninkine daha fazla

benzerlik göstermektedir; Bu olgu, DÖÇ'leri oluşturmak için ChCl ve SA arasındaki güçlü etkileşim ağını temsil etmekte ve DÖÇ'lerin yapısal özelliklerini ortaya koymaktadır (Shafie *et al.* 2019).



Şekil 4.6 Kolin klorür-Sitrik asit (ChCl-SA 1:1) derin ötektik çözelti FTIR analizi

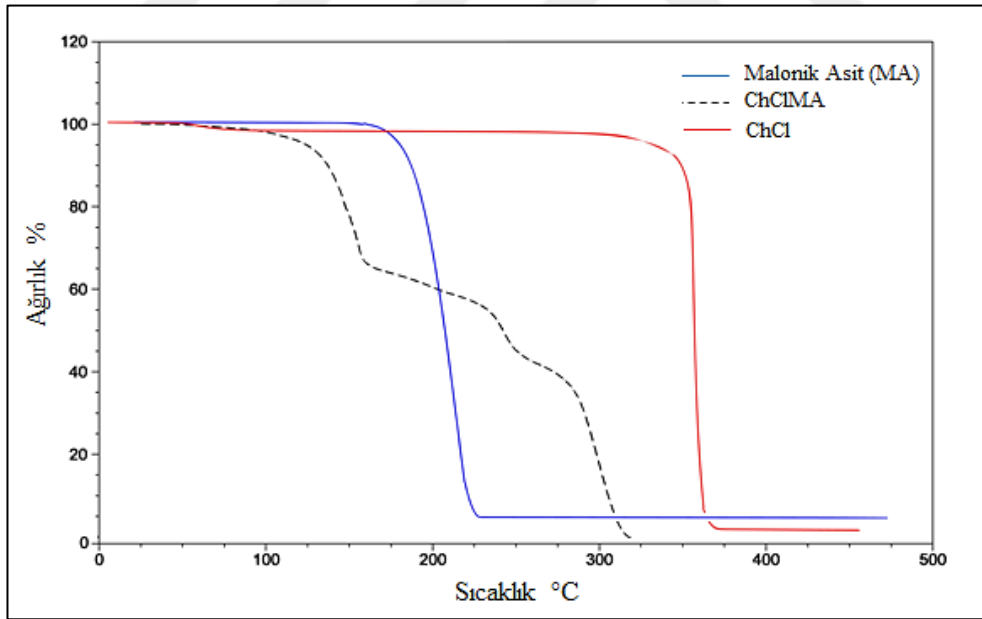
Deneylerde kullanılan kimyasallar ve elde edilen DÖÇ'ler için karakteristik bağlar ve bu bağların pik verdiği dalga boylarının bir özeti Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 FTIR analizi sonucu tespit edilen bant ve dalga boyları

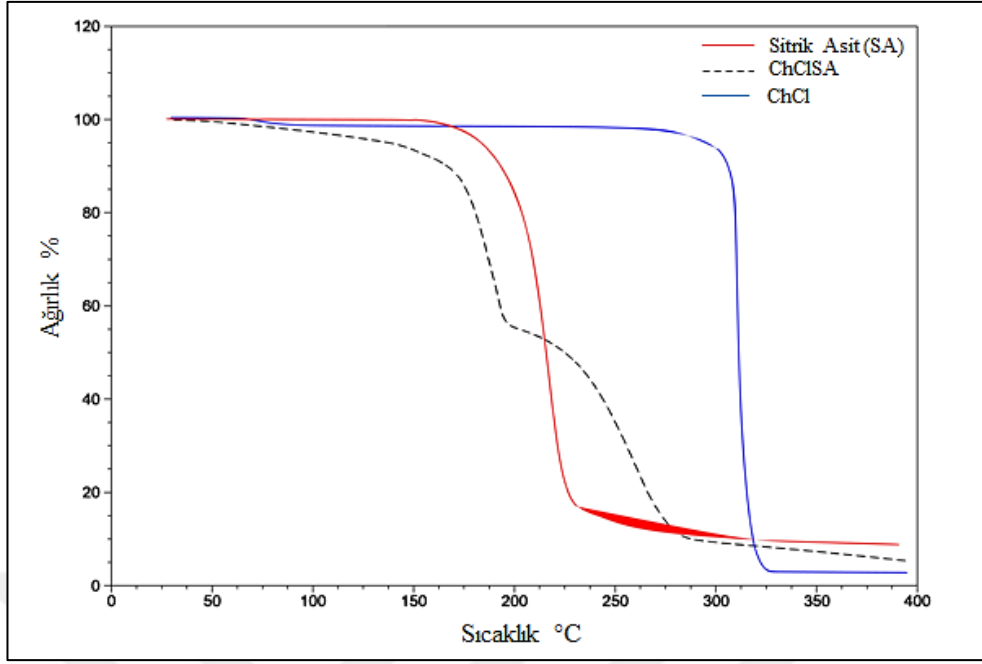
Kimyasal Türü	Dalga Boyu cm^{-1}					
	O-H Gerilmesi	C=O Bağı	CH ₂ Bükülmesi	CH ₃ Bükülmesi	C-O Bağı	C-N Gerilmesi
ChCl	3218	-	1481	952	-	1083
MA	2990	1695	1433	-	1214	-
SA	3277	1738	1388	-	1205	-
ChCl-MA 1:1	3292	1718	1477	950	1189	1080
ChCl-SA 1:1	2927	1718	1475	952	1171	1079

4.2.1.2 Derin ötektik çözelti termal gravimetrik analiz

Hazırlanan DÖÇ'lerin termal özelliklerini incelemek için termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılmıştır. DÖÇ'lerle yapılan termal analiz çalışmaları, DÖÇ'lerin erime noktalarının kendilerini oluşturan saf maddelerden çok düşük olduğu, hatta DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) cihazı ile bile tespit edilemeyecek seviyelerde olduğunu göstermiştir (Florindo *et al.* 2014). Ayrıca ısıtma hızının yüksek veya düşük olması TGA eğrilerinde kaymalara neden olabilmektedir, bu da termal kararlılığın tespit edilmesinde hatalı sonuçlara sebep olacaktır. Bu sebepler ile elde edilen ChCl-MA, ChCl-SA ve DÖÇ'ü oluşturan hammaddeler 10 C. dak⁻¹ ısıtma hızında 450 °C'ye kadar azot atmosferinde TGA cihazında termal analize tabi tutulmuştur. Elde edilen termogramlar Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 4.7 ChCl-MA, MA ChCl, TGA analizi



Şekil 4.8 ChCl-SA, SA ChCl, TGA analizi

DÖÇ'ler sıcaklık arttıkça kademeli ayrışmaya uğrarlar. Bilindiği gibi, hidrojen bağı zayıf moleküller arası bir kuvvet türüdür ve sıcaklık belirli bir noktaya yükseldiğinde kırılabilirler. Nispeten zayıf termal kararlılığa sahip HBD'ler önce karakteristik bozunma sıcaklıklarında bozunmaya başlar, ardından kalan bileşen ChCl yaklaşık 250 - 300 °C'de bozunmaya başlar. Bozunma sıcaklığı (T_{onset}), ilk numune ağırlığının ve en yüksek bozunma oranının meydana geldiği sıcaklık eğrilerinin tanjantının kesişimidir (Chen *et al.*2018).

DÖÇ'lerde güçlü hidrojen bağı ağırları vardır ve bu, DÖÇ'lerin termal bozunma davranışlarını etkilemektedir (Abbott 2006). Termal karakterizasyon sırasında, hidrojen bağları moleküllerin "kaçışını" engeller başka bir deyişle bağların kırılmasını engellemekte ve bu da bozunmayı daha zor hale getirmektedir. Yani, moleküller arası kuvvet (hidrojen bağları) ile DÖÇ'lerin termal kararlılığı arasında bir ilişki mevcuttur.

Diğer taraftan, HBD'lerin HBA'larla hidrojen bağları oluşturma yetenekleri DÖÇ'lerin T_{onset} değerleri için çok önemlidir. Hidrojen bağları ne kadar güçlüyse, ΔT_{onset} değerleri de o kadar yüksektir.

Moleküller arası bağların yanı sıra HBA'lar ve HBD'lerin molar oranı da DES'lerin termal kararlılığını etkiler. DES'lerin termal kararlılığı, maksimum çalışma sıcaklığını sınırlayan önemli parametrelerden biridir. Chen *et al.* 2018 çalışmasında azot atmosferi ve 10 C.dak⁻¹ ısıtma hızında ChCl-MA ve ChCl-SA için sırasıyla bozunma sıcaklığı 128,3 ve 161,1 °C olarak bulunmuştur ((Chen *et al.* 2018).

Çizelge 4.2 DÖÇ bozunma sıcaklıkları

HBA:HBD	Molar Oran HBA:HBD	T _{onset} DÖÇ/ °C	T _{onset} HBA/°C	T _{onset} HBD/°C	ΔT_{onset} DÖÇ HBD/°C
ChCl : Malonik Asit	1:1	132,11	309,5	161,27	-29,16
ChCl : Sitrik Asit	1:1	168,64	309,5	202,91	-34,27

Çizelge 4.2’de gösterilen veriler hazırlanan DÖÇ’lerin TGA termogramlarının literatür verileri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

4.2.1.3 Derin ötektik çözelti iletkenlik ölçümleri

DÖÇ’lerin farklı sıcaklıklarda iletkenlik ölçümleri WTW İnolab 9620 IDS model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Elektriksel iletkenlik değeri; yüklü parçacıkların konsantrasyonu, mobilitesi ve sistemdeki iyonik etkileşimler gibi faktörlerden önemli ölçüde etkilenmektedir (Zhang *et al.* 2020). İletkenlik, DÖÇ’ler ile metallerin geri kazanılmasında elektrokimyasal tekniklerin kullanılması nedeniyle çalışılması gereken diğer önemli faktördür. DÖÇ'ler yüksek viskoziteleri nedeniyle oda sıcaklığında düşük iyonik ve elektriksel iletkenliğe sahiptir, iletkenlik ve viskozite arasında güçlü bir ilişki vardır. Çoğu DÖÇ zayıf iyonik iletkenliğe sahip olma eğilimindedir (oda sıcaklığında <2 mS/cm⁻¹) (Martín *et al.* 2023). İletkenliğin büyük oranda sıcaklığa bağlı olması nedeniyle aralarındaki ilişki Eşitlik 4.1’de verilen Arrhenius eşitliği ile açıklanabilir (Cao *et al.* 2023, Martín *et al.* 2023, Ju *et al.* 2025).

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.1)$$

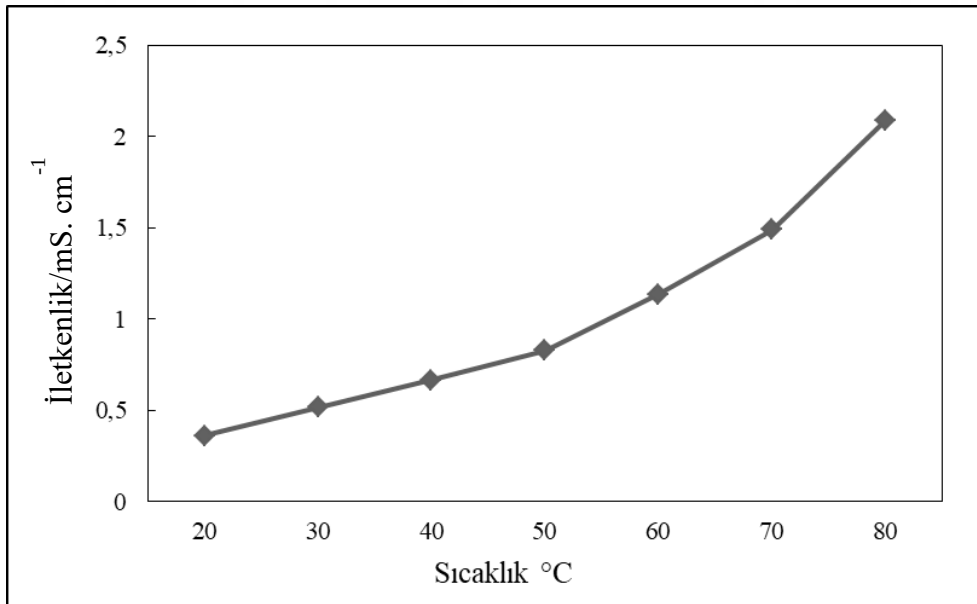
σ ; iletkenlik ($mS.cm^{-1}$)

E_a ; Aktivasyon enerjisi ($kJ.mol^{-1}$)

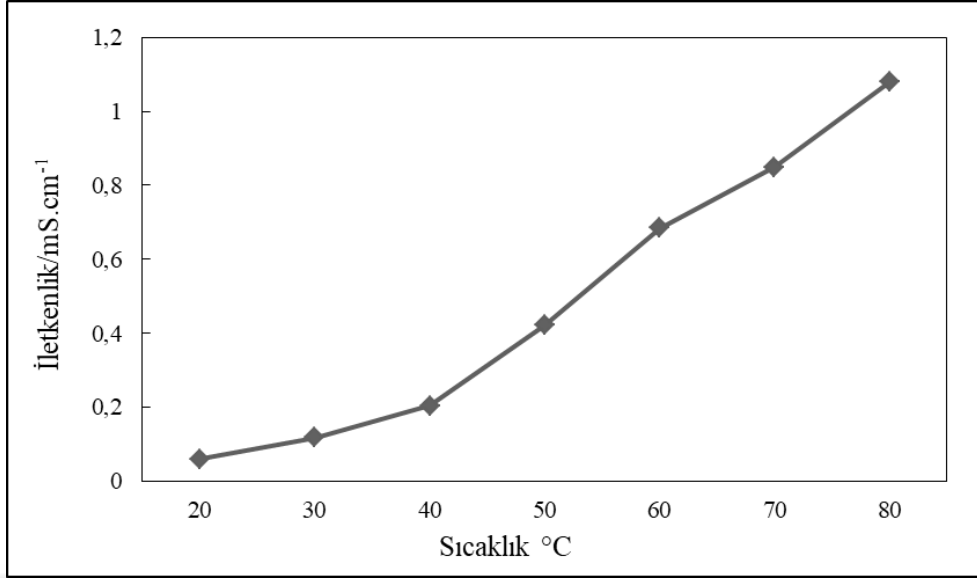
R ; gaz sabiti ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T ; sıcaklık (K)

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilen grafikler sırasıyla ChCl-MA ve ChCl-SA'nın iletkenliğinin sıcaklık ile ilişkisini göstermektedir. İletkenlik artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Sıcaklık artışıyla birlikte sistemin viskozitesinde gözlemlenen azalma, moleküllerin termal aktivasyonu sonucunda anyon ve katyonların hareketliliğinin artmasıyla açıklanabilir. Bu süreç, moleküller arası çarpışma olasılığını artırarak, moleküller arası etkileşimleri zayıflatarak sistemin elektriksel iletkenliğinde belirgin bir artışa yol açmaktadır. Ayrıca literatür çalışmaları elektriksel iletkenlik-sıcaklık ilişkisinin viskozite-sıcaklık ilişkisiyle ters orantılı olduğunu ortaya koymaktadır. Düşük viskozite değerleri sergileyen DÖÇ'lerin daha yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği tespit edilmiştir (Abbott *et al.* 2004, Zhang *et al.* 2020).



Şekil 4.9 ChCl-MA İletkenlik-Sıcaklık grafiği

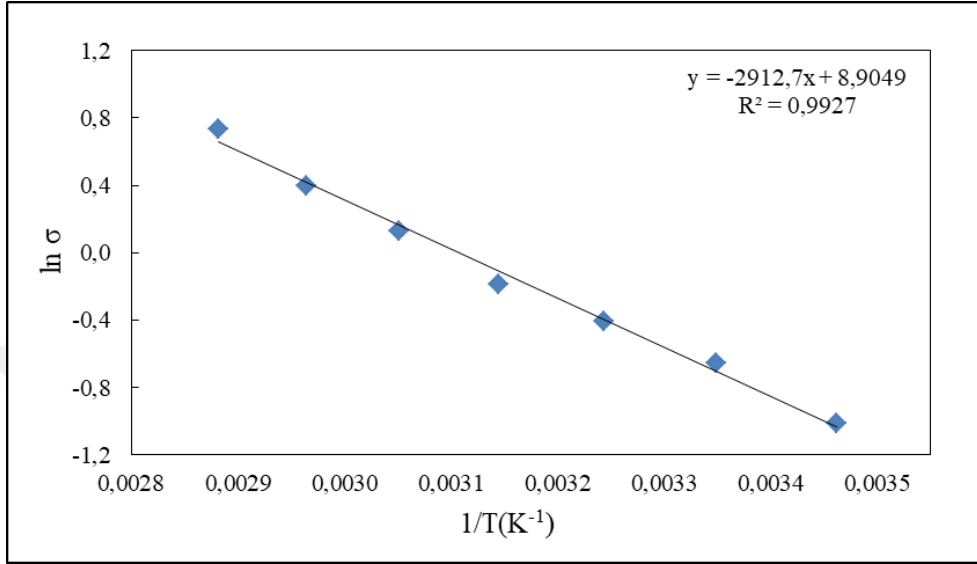


Şekil 4.10 ChCl-SA İletkenlik-Sıcaklık grafiği

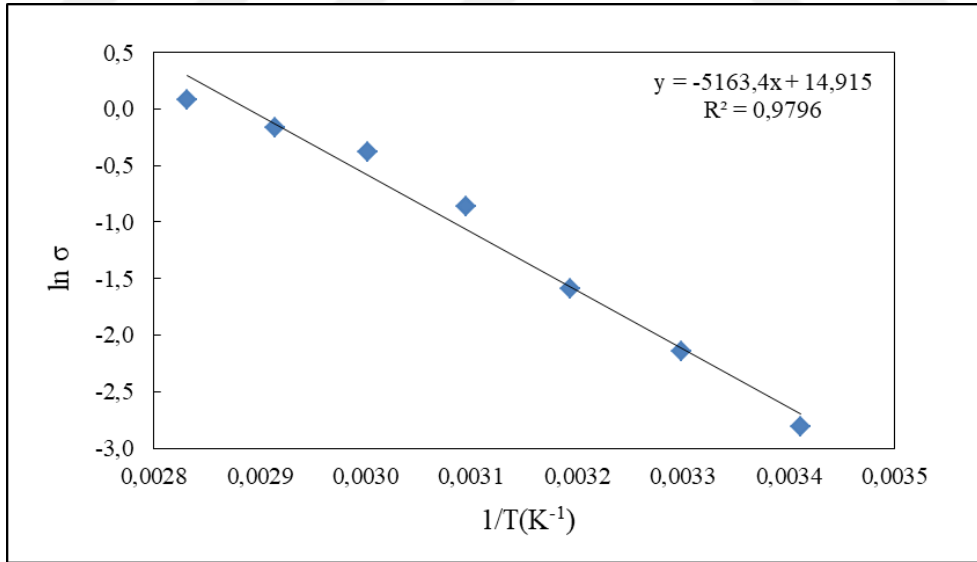
Tez çalışmasında kullanılan DÖÇ'lerin elektriksel iletkenlik parametreleri temel alındığında, ChCl-MA'nın iletkenliği ChCl-SA'dan daha yüksektir. İletkenlik ölçümleri, çoklu hidroksil grubu içeren ChCl-SA kıyasla, ikili hidroksil grubuna sahip ChCl-MA'nın nispeten daha yüksek iletkenlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu durum, sistemdeki hidroksil grubu sayısı azaldıkça hidrojen bağı sayısının azalması nedeniyle moleküler hareketliliğin artmasına bağlanabilir.

Deneysel çalışmalar, sentezlenen düşük sıcaklık ötektik çözücü sisteminde ölçülen düşük elektriksel iletkenlik değerleri, sistemde serbestçe hareket edebilen yüklü taşıyıcı yoğunluğunun nispeten az olduğuna işaret etmektedir. Özellikle bu sistemde, iyonik iletkenlik mekanizmasının klasik tek iyon hareketinden ziyade serbest moleküllerin hareketi ile sağlandığı düşünülmektedir. Bulgulara göre, ötektik çözücülerdeki yük taşınım mekanizmalarının geleneksel iyonik çözeltilerden niteliksel farklılıklar gösterdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca elde edilen sonuçlar, fonksiyonel gruplar, kimyasal yapı ve sıcaklık gibi parametrelerin elektriksel iletkenlik üzerinde belirleyici rol oynadığını doğrulamaktadır (Zhang *et al.* 2020).

Şekil 4.11 ve 4.12’de verilen iletkenliğin logaritması-sıcaklık arasındaki grafiklerden yararlanılarak aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır. DÖÇ’lerin aktivasyon enerjilerinde belirgin farklılıklar olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.11 ChCl-MA iletkenliğin logaritması- Sıcaklık grafiği



Şekil 4.12 ChCl-SA iletkenliğin logaritması- Sıcaklık grafiği

Çizelge 4.3'te verilen tablodan görüleceği üzere ChCl-MA daha düşük aktivasyon enerjisi ile yüksek iyon taşıma kapasitesi, düşük viskozite ve zayıf hidrojen bağı ağına sahip olduğu tespit edilmiştir. ChCl-SA çözeltisi nispeten daha yüksek aktivasyon enerjisi ile düşük iyon taşıma kapasitesi, yüksek viskozite ve güçlü hidrojen bağı ağına sahiptir.

Çizelge 4.3 ChCl-MA ve ChCl-SA Aktivasyon Enerjisi

DÖÇ	R ²	lnσ ₀	E _a /kJ.mol ⁻¹
ChCl-MA	0,9927	8,9049	24,21±0,22
ChCl-SA	0,9796	14,915	42,93±0,6

4.3 Kurşun Pasta Çözündürme

Hurda kurşun pasta yukarıda bahsi geçen kükürt giderme ve kurutma işlemleri sonrasında ChCl-MA ve ChCl-SA çözeltileri içerisinde 24 saat süre ile çözündürülmüştür. Çözünürlük çalışmalarında 1:50 katı-sıvı oranı kullanılmıştır. Çözündürme sonrasında çözeltiler süzülerek filtrat elektrokimyasal, çözünmeyen katı faz ise pirometalurjik yöntemler kullanılarak araştırma konusu yapılmıştır.

4.3.1 Kurşun pasta çözünürlüğü

DÖÇ'lerin metal oksitleri çözme kabiliyetleri, son yıllarda metallerin üretimi ve geri kazanım süreçlerinde bu çözücülere yönelik artan ilginin temel odak noktalarından birini oluşturmakta ve sürdürülebilir metalürji uygulamalarında DÖÇ'lerin kullanım potansiyelini artıran kritik bir özellik olarak öne çıkmaktadır. Kurşun bileşiklerinin çeşitli DÖÇ'ler içindeki çözünürlük davranışları, çeşitli çalışmalara konu olmuştur. Çözelti fazına geçen metal iyonlarının elektrokimyasal indirgenme yoluyla saf metal formunda kazanılabileceği bilinmektedir. Elektroliz deneyleri öncesinde, kurşun pastanın yanı sıra pastanın ana bileşenleri olan PbCO₃, PbO, PbO₂ ve PbSO₄'ün saf formlarının DÖÇ'lerdeki çözünürlükleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Çözündürme deneyleri, Aragon-Tobar et al. (2024) tarafından uygulanan deneysel yöntemle paralel olarak, 24 saat boyunca sabit sıcaklık ve karıştırma hızı koşullarında gerçekleştirilmiştir. DÖÇ'lerin termal bozunma eğilimleri göz önünde bulundurularak, deney sıcaklığı 30°C ile sınırlandırılmış ve karıştırma hızı 600 rpm olarak belirlenmiştir. Tepkime sonrasında elde edilen çözeltiler, 0.22 µm por boyutuna sahip şırınga filtreler ile süzülüş ve çözünürlük analizleri ICP-OES spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

Literatürdeki çalışmalar (Çizelge 4.4) incelendiğinde, Aragon-Tobar et al. (2024)'te yaptıkları bir çalışmada 30 °C ve 24 saat sabit karıştırma hızında kolin klorür-üre 1:2 içerisinde kurşun sülfat (PbSO₄) çözünürlüğünü 0,2-2,3 gr arasında, kolin klorür-etilen glikol 1:2 içerisinde 1,2-3,4 gr kolin klorür-gliserol 1:2 içerisinde ise 155-372 mg olarak raporlamışlardır. Yine aynı çalışmada PbO ve PbS'nin üç farklı DÖÇ içerisinde 80-527 mg arasında değişen miktarlarda çözündüklerini raporlamışlardır.

Pateli et al. 2020 yaptıkları çalışmada ise 50 °C ve 48 saat çözünme süresinde PbO'nun kolin klorür-etilen glikol 1:2 içerisinde çözünürlüğünü 1.492 mg olarak bildirmişlerdir (Pateli et al. 2020).

Bir başka çalışmada ise PbO₂ nin çözünürlüğü 60 °C ve 48 saatlik karıştırma sonunda kolin klorür-üre 1:2'de 7,66 g olarak raporlanmıştır (Abbott et al.2005).

Çizelge 4.4 Kurşun bileşiklerinin farklı çalışmalarda raporlanmış çözünürlükleri

Çözücü	Çözünen	Çözünürlük	Kaynak
ChCl-Üre	PbSO ₄	0,2-2,3 gr/kg	Aragon-Tobar et al. 2024
ChCl-Üre	PbO ₂	7,66 gr/l	Abbott et al. 2005
ChCl-Etilen Glikol	PbSO ₄	1.786 mg/l	Ballantyne et al. 2018
ChCl-Etilen Glikol	PbCO ₃	5.872 mg/l	Ballantyne et al. 2018
ChCl-Etilen Glikol	PbO	4.453 mg/l	Ballantyne et al. 2018
ChCl-Etilen Glikol	PbO ₂	12.186 mg/l	Ballantyne et al. 2018
ChCl-Etilen Glikol	PbSO ₄	1,2-3,4 gr/kg	Aragon-Tobar et al.2024
ChCl-Etilen Glikol	PbO	1.492 mg/l	Pateli et al. 2020
ChCl-Gliserol	PbSO ₄	155-372 mg/kg	Aragon-Tobar et al.2024

Deneylerde kükürtten arındırılmış kurşun pastanın çözünürlüğü ChCl-MA ve ChCl-SA içerisindeki çözünme miktarı Çizelge 4.5'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ortalama olarak ChCl-MA ve ChCl-SA içerisinde sırasıyla 3.896-1.480 mg/kg olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.5 Kurşun pastanın DÖÇ içindeki çözünürlükleri (mg/kg)

	1 h	5 h	10 h	24 h
ChCl-MA	3.876	3.969	3.919	3.820
ChCl-SA	1.537	1.481	1.446	1.458

Çalışmada kurşun pastanın yanı sıra aynı şartlarda saf $PbCO_3$, PbO , PbO_2 , $PbSO_4$ 'ün çözünürlükleri araştırılmıştır. Çizelge 4.6'da elde edilen sonuçlara göre ChCl-MA ve ChCl-SA çözeltilerinin her ikisinde de PbO 'nun çözünürlüğü diğer kurşun bileşiklerine göre daha fazladır. ChCl-MA çözücülüğü ChCl-SA'dan daha fazladır. Saf bileşiklerin çözünürlüklerinin kurşun pastanın çözünürlüğünden daha düşük olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.6 Saf kurşun bileşiklerinin DÖÇ içindeki çözünürlükleri (mg/kg)

	$PbCO_3$	PbO	PbO_2	$PbSO_4$
ChCl-MA	2.052	2.448	1.906	1.731
ChCl-SA	1.136	1.252	1.164	1.109

DÖÇ içerisinde kurşun bileşiklerinin çözünürken oluşturdukları anyonlar, literatüre göre $[PbClO.Malonik\ asit]^-$ ve $[PbClO.Sitrik\ asit]^-$ şeklindedir. Ayrıca PbO_2 (Pb IV oksit) de çözünürken Pb^{2+} halini alması çözeltideki malonik veya sitrik asit ile indirgenmesi sonucu olduğu raporlanmıştır. Ancak kurşun bileşiklerinin çözünürlük mekanizmasını anlamak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır (Ru *et al.* 2015, Liao *et al.* 2016).

Çözünürlük çalışmalarında karıştırma süresinin çözünme üzerine etkileri görülememiştir. Bu konuda daha detaylı çalışmalara ihtiyaç vardır. Genel olarak, iki

farklı DÖÇ'te çalışılan kurşun bileşiklerinin çözünmesini tanımlayan kimyasal tepkimeler, esas olarak Cl^- iyonlarının aktivitesini içermektedir. Bu çözünme süreci sonucunda, klor iyonları ile metal kompleksleri oluşmakta ve çözünmüş türler, ilgili metal bileşiğine (bakır, çinko, demir) bağlı olarak farklı şekillerde bulunmaktadır (Aragon-Tobar *et al.* 2024).

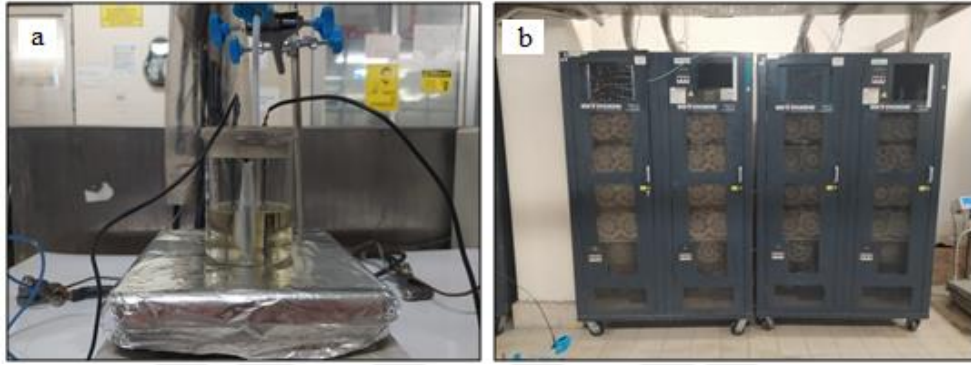
Kurşun pastanın her iki DÖÇ'teki çözünürlüğü analitik saflıktaki kurşun bileşiklerinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bir önceki bölümde anlatıldığı üzere ChCl-MA 'nın ChCl-SA 'ya göre nispeten daha yüksek iyon taşıma kapasitene sahip olması kurşun çözme kabiliyetini etkilediği, bu nedenle kurşun çözünürlük miktarlarındaki farklılıkların sebeplerinden biri olduğu düşünülmektedir. Elde edilen çözünürlük verilerinin önceki çalışmalar ile uyumlu olduğu ayrıca seçilen çözeltilerin daha önce çalışılmamış olması literatüre yeni veriler kazandırılmıştır.

4.4 Elektrokazanım

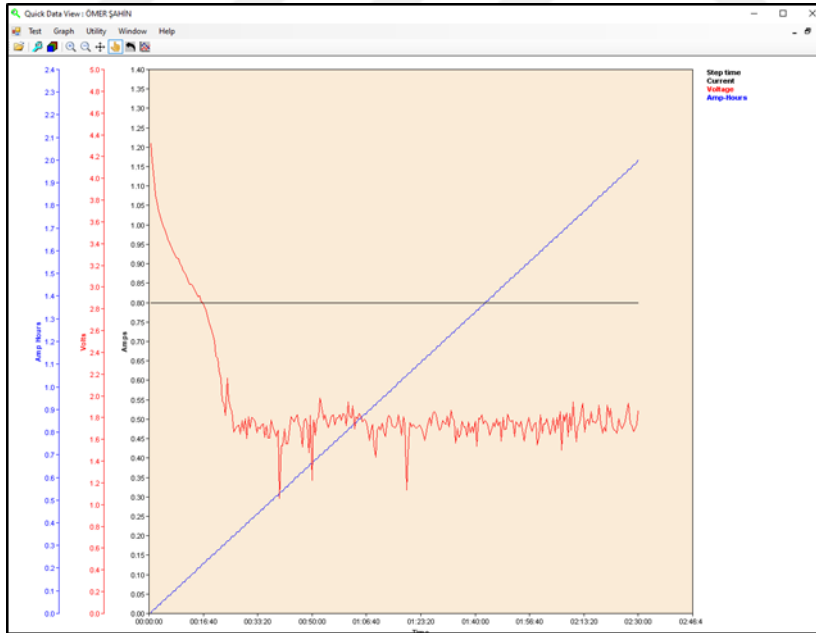
Elektrokazanım deneylerinde çözeltiye sabit akım verilerek elektroliz verimleri incelenmiştir. Akım ve sıcaklık değerleri belirlenirken endüstriyel kurşun kazanım yöntemi olan Cole *et al.* 1984'te yapılan çalışmada kullanılan 170 A/m^2 akım yoğunluğu ve 30°C sıcaklık referans alınarak seçilmiştir (Cole *et al.* 1984). Sabit voltaj altında yapılan elektrokazanım çalışmalarında akım değerleri daha düşük olduğu için üretim süresi uzayarak enerji sarfiyatını artırmaktadır, endüstriyel uygulamalarda sabit akım ile çalışarak kısa zamanda elde edilen madde miktarının artmasıyla enerji verimliliği kontrol altında tutulmaktadır (Ru *et al.* 2015).

Elektrokazanım için hazırlanan DÖÇ çözeltileri 100 ml'lik hacimler halinde elektroliz hücresine aktarılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin viskozitelerinin azaltılması ve elektrokazanım sürecinin desteklenmesi amacıyla farklı oranlarda çözelti-su karışımı yapılarak elektro-kazanım deneylerine başlanmıştır. Benzer bir yöntem Salgado *et al.* 2018'de 20:80 çözelti-su karışımı ile denenmiştir (Salgado *et al.* 2024). Elektroliz hücresinde karbon grafit, anot ve saf kurşun levha, katot olarak kullanılmıştır. Deneylerde her bir 100 mL'lik hücre için farklı akım, sıcaklık ve konsantrasyon

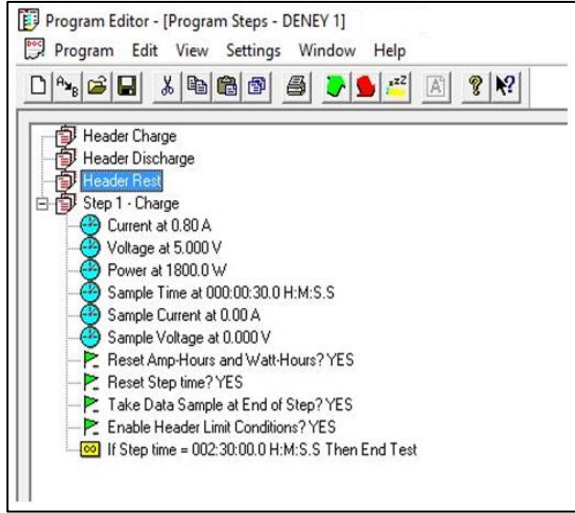
değerleri için elektroliz yapılmıştır. Deneyler Bitron marka, kurşun asit akü üretim fabrikalarının endüstriyel test laboratuvarlarında kullanılan redresörler ile gerçekleştirilmiştir. Elektroliz verileri sistem üzerinde bulunan bilgisayar yazılımı ile kontrol edilip her 60 saniyede bir otomatik olarak kayıt altına alınmış ve Şekil 4.14'te gösterildiği gibi grafik haline getirilmiştir. Deneylerin akım, deney süresi, ölçüm kayıt süresi gibi parametreleri programa girilerek deneyler yapılmıştır.



Şekil 4.13 Elektroliz deneyleri ekipmanları a) elektroliz düzeneği b) güç kaynağı



Şekil 4.14 Elektroliz deneylerinde elde edilen veri grafiği örneği.



Şekil 4.15 Elektroliz deneylerinde kullanılan bilgisayar kayıt programı

4.4.1 Deneysel Tasarım ve Sonuçların İncelenmesi

Deneylerde 2^3 tam faktöriyel ve iki tekrarlı deney tasarımı kullanılmıştır. Çizelge 4.6 ve 4.7’de verilen ve ön denemeler sonrasında belirlenen parametreler deneylerde kullanılmıştır. Elde edilen verilerin yorumlanması için varyasyon (ANOVA) analizi yapılmıştır. Çizelge 4.6 ve 4.7 Sırasıyla ChCl-MA ve ChCl-SA için ayrı tasarımlar yapılmıştır. Tasarımlarda düşük ve yüksek seviyeler ön denemeler ile belirlenmiştir. Sıcaklık yüksek seviye olarak 60 °C olarak belirlenmiştir. DÖÇ’lerin sıcaklık artışlarında stabilitelerini kaybetmeleri nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmamıştır (Chen *et al.* 2018). DÖÇ’lerin yüksek viskoziteleri çalışma şartlarını kısıtlamasından ötürü ChCl-MA 1-3M ve ChCl-SA ise 0,5-2M seviyelerinde çalışılmıştır (Salgado *et al.* 2024). Çizelge 4.7 ve 4.8’de tam faktöriyel deney tasarımı ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 4.7 ChCl-MA tam faktöriyel tasarım faktör ve seviyeler

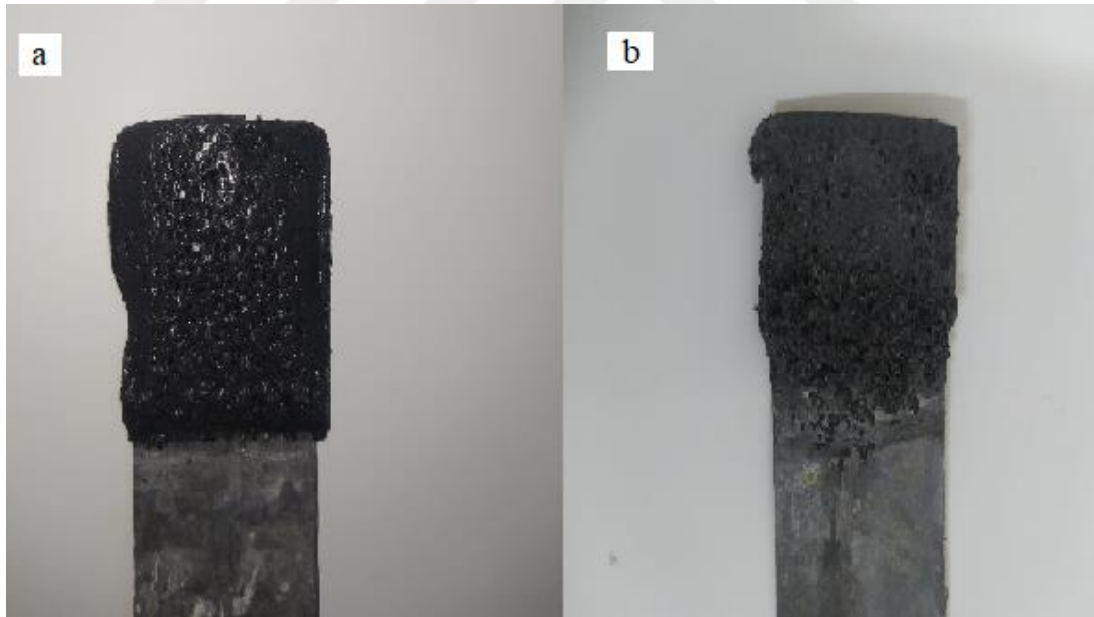
ChCl-MA		Seviyeler	
Faktör		-1	1
A	Konsantrasyon (M)	1	3
B	Akım (V)	50	250
C	Sıcaklık (°C)	20	60

Çizelge 4.8 ChCl-SA tam faktöriyel tasarım faktör ve seviyeler

ChCl-SA		Seviyeler	
Faktör		-1	1
A	Konsantrasyon (M)	0,5	2
B	Akım (V)	50	250
C	Sıcaklık (°C)	20	60

4.4.2 ChCl-MA elektrokazanın çalışmaları

Elektrokimyasal yöntemle kurşun geri kazanımı aşamasında çözeltideki ChCl-MA çözücü konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve sıcaklık gibi üretim parametrelerinin katodik verim ve spesifik enerji tüketimi verileri, kazanılan kurşunun alaşım bileşimi, yüzey morfolojisi üzerine etkileri deney tasarım yöntemi olan tam faktöriyel metoduyla belirlenen deneylerle, Minitab® 17 programı kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 4.16 ChCl-MA katotta toplanan kurşun a) 50 A/m² b) 250 A/m²

Elektroliz deneylerinde en yüksek verim %84,11 ile 60 °C sıcaklık 3M ChCl-MA konsantrasyon ve 50 A/m² akım yoğunluğunda ulaşılmıştır. Katodik verim Faraday yasasından hesaplanmıştır. Tekrarlanan deney setinde aynı şartlarda % 66,28 ile en

yüksek verim yakalanmıştır. %75,19 ortalama ile 0,7815 kWh/kg spesifik enerji ihtiyacı bulunmuştur. Bu verilere göre 1 ton kurşun üretmek için gereken enerji miktarı 781,5 kWh olarak bulunmuştur. Deneylerin detayları çizelge 4.9’da verilmiştir. Elektroliz öncesinde neredeyse pürüzsüz görünen kurşun katot üzerinde, kolayca ayrılabilen, siyah ve gözenekli (süngerimsi) bir kurşun katmanı elde edilmiştir. Akım şiddetinin artması elde edilen kurşunların morfolojisi üzerinde etkisinin olmadığını göstermektedir.

Akım ile voltaj artışı doğru orantılıdır, akımın artması kurşun verimini düşürmekte ve enerji sarfiyatını artırmaktadır.

Çizelge 4.9 ChCl-MA Elektroliz deney verileri

	Konsantrasyon	Akım Yoğunluğu	Elektrolit Sıcaklığı	Süre	Ortalama Hücre	Ortalama Hücre	Katodik Birikim	Katodik Akım	Enerji İhtiyacı	Üretkenlik
Deney	M	A/m ²	°C	dk	A	V	g	%	kWh/kg	g/Ah
1	1	50	20	60	0,046	2,656	0,0422	23,733	2,896	0,917
2	3	50	20	60	0,051	2,579	0,1247	63,255	1,055	2,445
3	1	50	60	60	0,048	1,958	0,0791	42,632	1,188	1,648
4	3	50	60	60	0,047	1,778	0,1528	84,105	0,547	3,251
5	1	250	20	60	0,242	3,410	0,0738	7,889	11,183	0,305
6	3	250	20	60	0,238	3,597	0,1442	15,674	5,937	0,606
7	1	250	60	60	0,256	2,614	0,1055	10,661	6,344	0,412
8	3	250	60	60	0,248	2,173	0,3175	33,120	1,697	1,280
9	1	50	20	60	0,044	2,548	0,0305	17,933	3,676	0,693
10	3	50	20	60	0,053	2,603	0,1358	66,286	1,016	2,562
11	1	50	60	60	0,047	2,044	0,0953	52,456	1,008	2,028
12	3	50	60	60	0,046	1,968	0,1231	69,231	0,735	2,676
13	1	250	20	60	0,240	3,682	0,0869	9,367	10,169	0,362
14	3	250	20	60	0,241	3,455	0,1537	16,499	5,417	0,638
15	1	250	60	60	0,250	2,751	0,1204	12,459	5,712	0,482
16	3	250	60	60	0,251	2,098	0,2973	30,642	1,771	1,184

4.4.2.1 ChCl-MA deney şartlarının katodik verime etkisi

İlk deney seti olan ChCl-MA için konsantrasyon, akım ve sıcaklıktan oluşan 3 faktörlü ve her biri iki seviyeli deney tasarımı yapılmıştır. Faktörlerin elektroliz verimi ile tek, ikili ve üçlü etkileşim etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde incelenen ChCl-MA faktörlerin hem tek başlarına hem de birbirleriyle olan etkileşimleri için uygulanan tam faktöriyel deney tasarımında katodik verim ile verime etki eden faktörlerin ilişkilendirildiği denklem Eşitlik 4.2’de verilmiştir.

$$\text{Katodik Verim} = -24,4 + 31,96 A + 0,1242 B + 1,088 C - 0,1258 A*B - 0,272 A*C - 0,00470 B*C + 0,001730 A*B*C \quad (4.2)$$

A: Konsantrasyon

B: Akım

C: Sıcaklık

Şekil 4.17 ve Çizelge 4.10'da yapılan pareto ve varyans analizleri değişkenlerin yanıt üzerindeki etkileşimini göstermektedir. ChCl-MA deney setinde katodik verimi; doğrusal olarak konsantrasyon ($p < 0,05$), sıcaklık ($p < 0,05$), akım ($p < 0,05$), önemli oranlarda etkileyen faktörlerdir. Faktörler tek başlarına katodik verim üzerinde etkiliyken, ikili etkileşimlerde konsantrasyon*sıcaklık ($p \geq 0,05$) ve sıcaklık*akım ($p \geq 0,05$) katodik verim üzerinde etkisiz bulunurken, konsantrasyon*akım ($p < 0,05$) ikili etkileşiminin etkili olduğu gözlemlenmiştir.

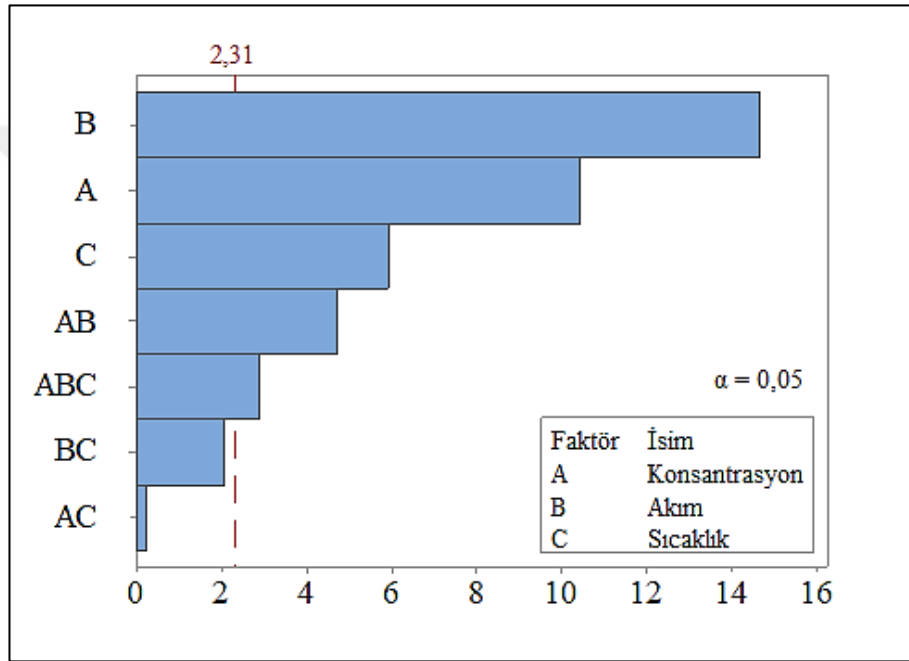
Çizelge 4.10 ChCl-MA varyans (ANOVA) analizi

Terim	Etki	Katsayı	T-Değeri	P-Değeri
Sabit		34,75	28,79	0,000*
Konsatrasyon	25,21	12,61	10,45	0,000*
Sıcaklık	14,33	7,17	5,94	0,000*
Akım	-35,41	-17,71	-14,67	0,000*
Konsatrasyon*Sıcaklık	-0,49	-0,24	-0,2	0,845
Konsatrasyon*Akım	-11,32	-5,66	-4,69	0,002*
Sıcaklık*Akım	-4,97	-2,49	-2,06	0,073
Konsatrasyon*Sıcaklık*Akım	6,92	3,46	2,87	0,021*

* P-Değeri $< 0,05$ olduğunda faktör yanıt üzerinde etkilidir.

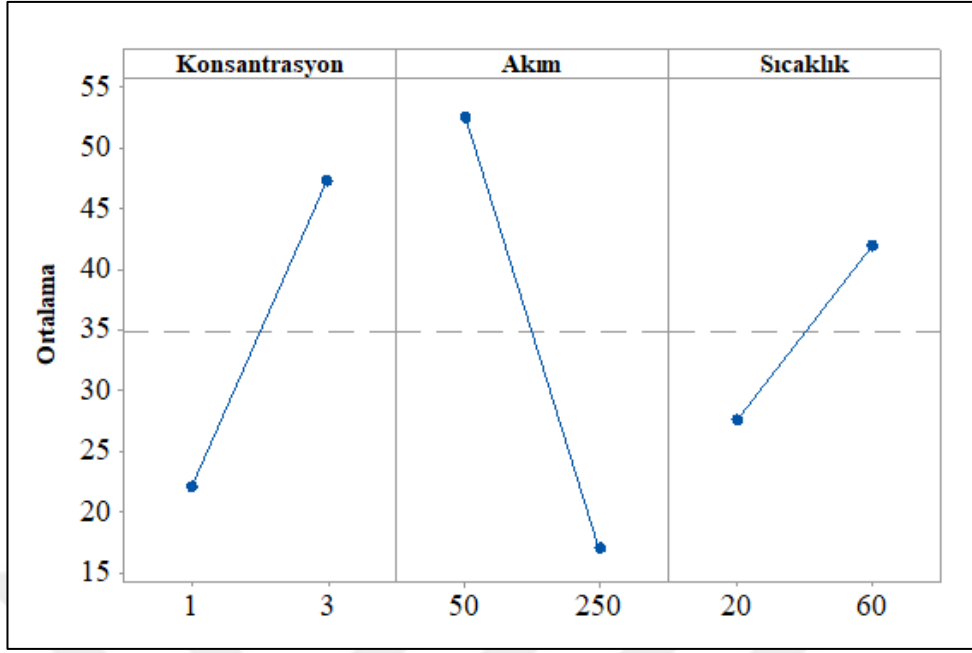
Tüm faktörlerin (konsantrasyon*sıcaklık*akım) üçlü etkileşim etkisine baktığımızda ise p değeri 0,05ten küçük olduğu için katodik verim üzerinde etkilidir denilebilir. Modelin yeterliliği R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerlerinin birbirine yakınlığı ile desteklenmektedir. R^2 ve düzeltilmiş R^2 sırasıyla 98,01-96,27 olarak bulunmuş ve birbirine yakın olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla uygulanan modelin anlamlı olduğunu anlaşılmıştır.

Elektroliz deneylerinin çıktısı olan katodik akım verimine etki eden faktörler grafik halinde Şekil 4.17’de verilmiştir. Minitab programı üzerinde yapılan hesaplamalardan elde edilen bu grafik, hangi faktörün çıktı üzerinde daha etkili olduğunu göstermektedir. Grafikte işaretli olan 2,31 değeri faktörlerin etkisini tanımlamaktadır yani bu değerin üzerine çıkan faktör cevap üzerinde etkili iken altında kalanlar ise cevap üzerinde etkisizdir. Dolayısıyla ChCl-MA deney setinde faktörler etki şiddetleri sırasıyla akım, konsantrasyon ve sıcaklık olarak bulunmuştur.



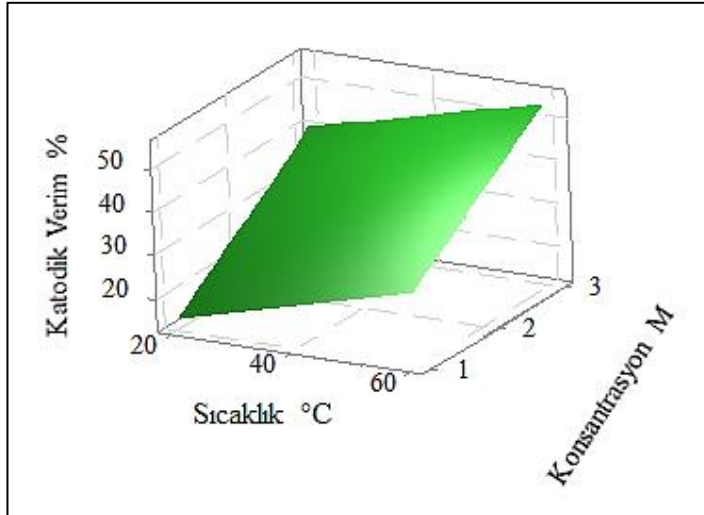
Şekil 4.17 Değişkenlerin katodik verim üzerine etkilerini gösteren pareto analizi

Benzer bir yorum ayrıca Şekil 4.18’de gösterilen ana etkiler grafiğinin eğim değerlerine bakılarak yapılabilir.



Şekil 4.18 ChCl-MA Katodik verimi etkileyen ana etkiler grafiği

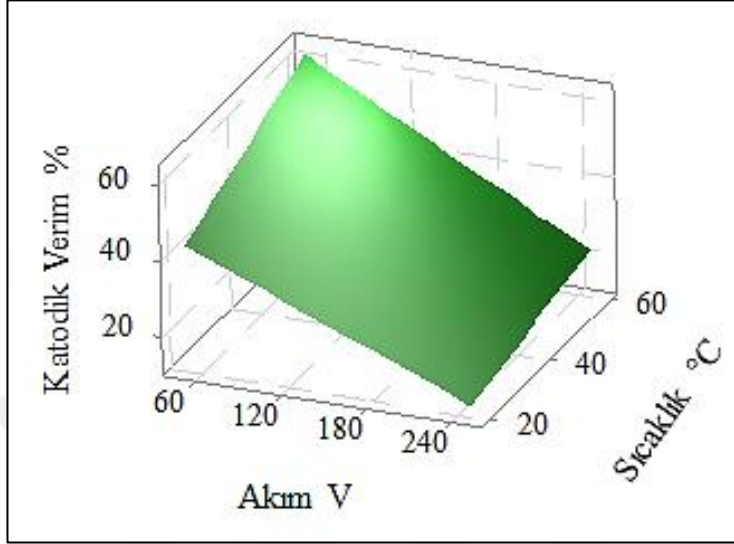
Şekil 4.19'da ki sıcaklık-konsantrasyon arasındaki grafikte konsantrasyon artışının katodik verim üzerine etkisi çok fazla ancak ikili etkileşimin etkisiz olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19 Konsantrasyon ve sıcaklığın fonksiyonu olarak katodik verim

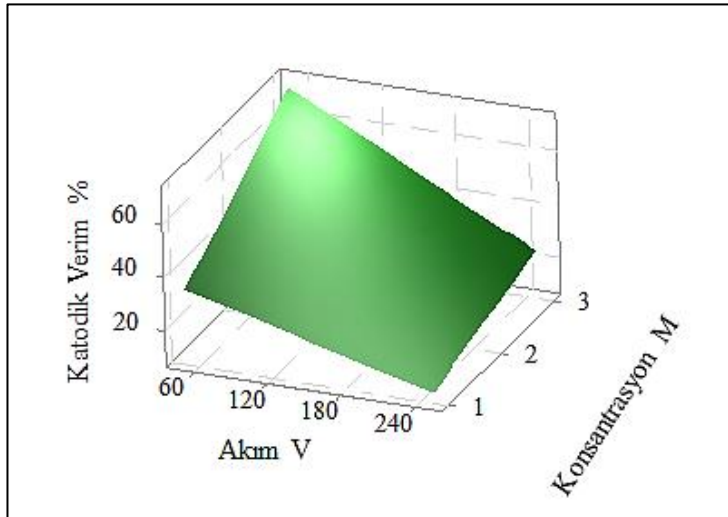
Akım-sıcaklık arasındaki ikili etkileşim ilişkisi bakımından yüksek sıcaklık düşük akım katodik verimin artmasına sebep olmuştur. Şekil 4.20'de ki grafik incelendiğinde

sıcaklık artışının katodik verim üzerindeki etkisi, akımın düşmesi ile daha büyük bir artışa sebep olmuştur.



Şekil 4.20 Akım ve sıcaklığın fonksiyonu olarak katodik verim

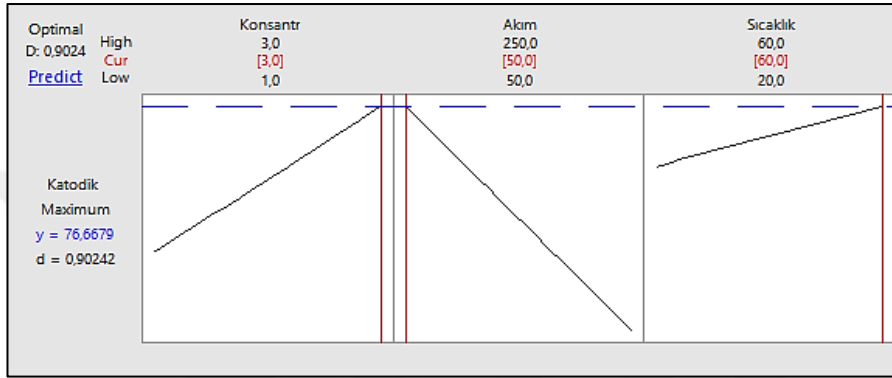
Şekil 4.21’de gösterildiği üzere akım-konsantrasyon ikili etkileşim grafiğinde görüldüğü üzere akımın azalması ve konsantrasyonun artması katodik akım verimi üzerinde artışa sebep olmuştur.



Şekil 4.21 Akım ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak katodik verim

4.4.2.2 ChCl-MA optimizasyon

Katodik verim değerlerine göre deneyler tam faktöriyel tasarım tabanlı istenirlik fonksiyonu yaklaşımı (desirability function approach) ile optimize edilmiştir. Bu yöntemle optimal D değeri 0-1 arasında bir noktada bulunur. Bulunan değer 1'e ne kadar yakınsa optimum değere yaklaştığını göstermektedir.



Şekil 4.22 ChCl-MA optimizasyon grafiği

Şekil 4.22 optimizasyon grafiği incelendiğinde optimal D değerinin (optimal, D) 0,9024 olduğu görülmektedir ki 1'e oldukça yakın olması optimizasyon çalışmasının başarılı olduğunu gösterir. Deney parametrelerinde optimum faktör seviyeleri sırasıyla konsantrasyon, akım, sıcaklık için 3M, 50V, 60°C olarak bulunmuştur. Bu seviyeler ile katodik verimin %76,7 değerine yakın bir sonuç elde edileceği belirlenmiştir.

4.4.3 ChCl-SA elektrokazanım çalışmaları

Bölüm 4.4.2 de anlatılan yöntemin aynısı ChCl-SA çözeltisi içinde uygulanmıştır. Bu deney setindeki tek farklılık ChCl-SA çözeltisinin viskozitesinin yüksekliği nedeniyle molaritesi 0,5 ve 2M olarak deneylerin yapılmasıdır. ChCl-SA mol oranı, akım yoğunluğu ve sıcaklık gibi üretim parametrelerinin katodik verim ve spesifik enerji tüketimi verileri, kazanılan kurşunun alaşım bileşimi, yüzey morfolojisi üzerine etkileri deney tasarım yöntemi olan tam faktöriyel metoduyla belirlenen deneylerle, Minitab® 17 programı kullanılarak incelenmiştir.

Elektroliz sonrasında en yüksek verim %42,59 ile 60 °C sıcaklık 0,5M ChCl-SA konsantrasyon ve 50 A/m² akım yoğunluğunda ulaşılmıştır. Katodik verim Faraday yasasından hesaplanmıştır. Tekrarlanan deney setinde aynı şartlarda katodik verim %34,93 olarak tespit edilmiştir. ChCl-SA deney setinde en yüksek katodik verim ortalama %38,76 spesifik enerji ihtiyacı 1,625 kWh/kg bulunmuştur. Çizelge 4.11’de elektroliz deneylerine ait ölçüm ve hesaplamalar verilmiştir.

Çizelge 4.11 ChCl-SA Elektroliz deney verileri

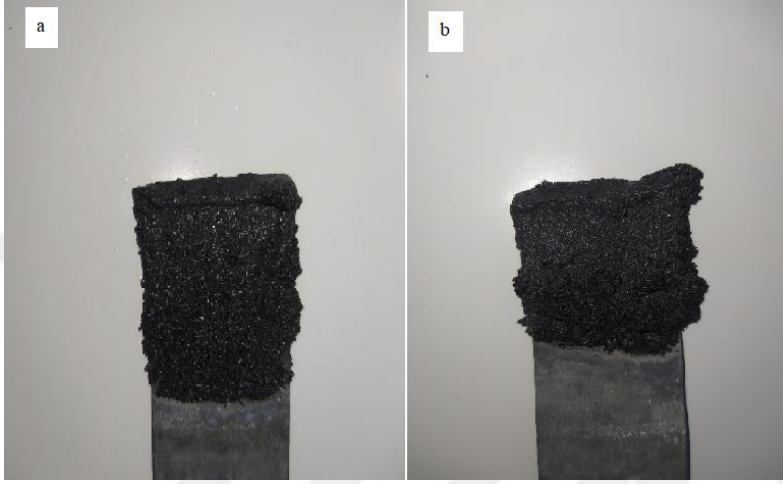
	Konsantrasyon	Akım Yoğunluğu	Elektrolit Sıcaklığı	Süre	Ortalama Hücre Akımı	Ortalama Hücre Voltajı	Katodik Birikim	Katodik Akım Verimi	Enerji İhtiyacı	Üretkenlik
Deney	M	A/m ²	°C	dk	A	V	g	%	kWh/kg	g/Ah
1	0,5	50	20	60	0,047	3,092	0,0438	24,109	3,318	0,932
2	2	50	20	60	0,053	3,412	0,0399	19,476	4,532	0,753
3	0,5	50	60	60	0,045	2,344	0,0741	42,599	1,424	1,647
4	2	50	60	60	0,051	2,109	0,0687	34,849	1,565	1,347
5	0,5	250	20	60	0,222	4,508	0,0564	6,572	17,742	0,254
6	2	250	20	60	0,242	4,965	0,0603	6,446	19,927	0,249
7	0,5	250	60	60	0,251	2,909	0,0736	7,586	9,919	0,293
8	2	250	60	60	0,247	2,645	0,1874	19,628	3,487	0,759
9	0,5	50	20	60	0,049	3,154	0,0541	28,563	4,532	0,696
10	2	50	20	60	0,052	3,381	0,0462	22,985	3,805	0,888
11	0,5	50	60	60	0,044	2,465	0,0594	34,925	1,826	1,350
12	2	50	60	60	0,049	2,054	0,0753	39,755	1,414	1,453
13	0,5	250	20	60	0,231	4,249	0,0377	4,222	20,577	0,206
14	2	250	20	60	0,240	4,761	0,0658	7,093	20,477	0,233
15	0,5	250	60	60	0,248	2,792	0,081	8,449	8,548	0,327
16	2	250	60	60	0,239	2,604	0,1502	16,258	4,144	0,628

Yapılan çalışmada 1 ton kurşun üretmek için gereken enerji miktarı 1625 kWh/ton olarak bulunmuştur. DÖÇ ile yapılan tüm deneylerde elde edilen kurşun sünger görünümlü bir şekilde katotta toplanmıştır. Akım ile voltaj artışı doğru orantılıdır, akımın artması kurşun verimini düşürmekte ve enerji sarfiyatını artırmaktadır.

İki farklı DÖÇ ile elektroliz çalışmalarında ChCl-MA’nın kurşun kazanımında enerji sarfiyatı ve verimlilik açısından daha verimli olduğu görülmüştür.

Genel olarak kurşun elektrokazanımı ile ilgili araştırmalarda elde edilen kurşunun görsel olarak sünger benzeri bir yapıda olduğu raporlanmıştır (Chen and Dreisinger 1994, Ru

et al. 2018). Toplanan kurşunun süngerimsi yapıda olması katotta oluşan yan tepkimelerden çıkan hidrojen kabarcıkları nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Elde edilen kurşunların resimleri Şekil 4.23'te verilmiştir. Bu yan tepkimeler aynı zamanda elektroliz hücresinde akım verimliliği üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir (Xie et al.2022).



Şekil 4.23 ChCl-SA katotta toplanan kurşun a) 50 A/m² b) 250 A/m²

4.4.3.1 ChCl-SA deney şartlarının katodik verime etkisi

İkinci deney seti olan ChCl-SA için, konsantrasyon, akım ve sıcaklıktan oluşan 3 faktörlü ve her biri 2 seviye olan deney tasarımı yapılmıştır. Bu deney setinde de faktörlerin elektroliz verimi ile tek, ikili ve üçlü etkileşim etkileri incelenmiştir. Faktörlerin hem tek başlarına hem de birbirleriyle olan etkileşimleri için uygulanan tam faktöriyel deney tasarımında katodik verim ile verime etki eden faktörlerin ilişkilendirildiği denklem Eşitlik 4.3'te verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Katodik Verim} = & 26,78 - 5,29 A - 0,0869 B + 0,352 C + 0,0134 A*B + 0,0403 A*C \\ & - 0,001430 B*C + 0,000409 A*B*C \end{aligned} \quad (4.3)$$

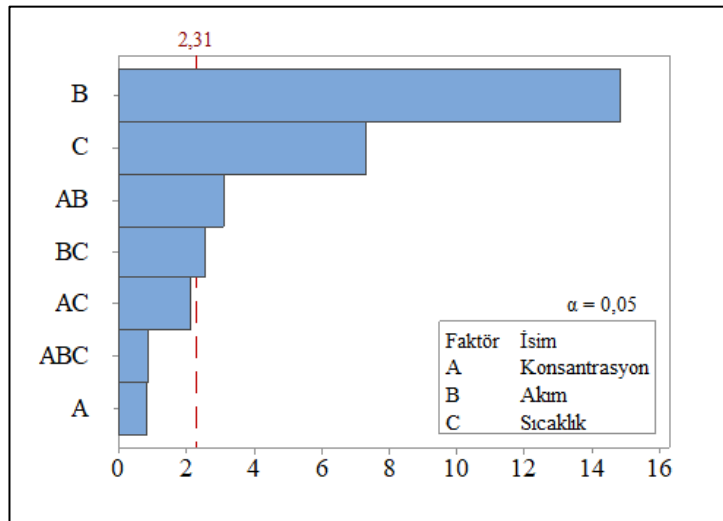
Çizelge 4.12 ve Şekil 4.24'te yapılan pareto ve varyans analizleri değişkenlerin etkileşimini göstermektedir. ChCl-SA deney setinde katodik verimi; doğrusal olarak akım ve sıcaklık ($p < 0,05$), önemli oranlarda etkileyen faktörler iken konsantrasyonun

($p \geq 0,05$) etkisiz olduğu görülmüştür. İkili etkileşim etkilerinden konsantrasyon*sıcaklık ($p \geq 0,05$) katodik verim üzerinde etkisiz, konsantrasyon*akım ve sıcaklık*akım ($p < 0,05$) etkili parametrelerdir. Tüm faktörlerin (konsantrasyon*sıcaklık*akım) üçlü etkileşim etkisine baktığımızda ise P-değeri 0,05'ten büyük olduğu için katodik verim üzerinde etkisiz denilebilir. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri sırasıyla 97,36-95,05 olarak bulunmuştur ve bu iki değer birbirine yakınlığı modelin yeterliliğini desteklemektedir. Modelin yeterliliği, birbirine yakınlığı ile anlaşılmaktadır. Elde edilen bu verilere göre modelin anlamlı olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.12 ChCl-SA varyans (ANOVA) analizi

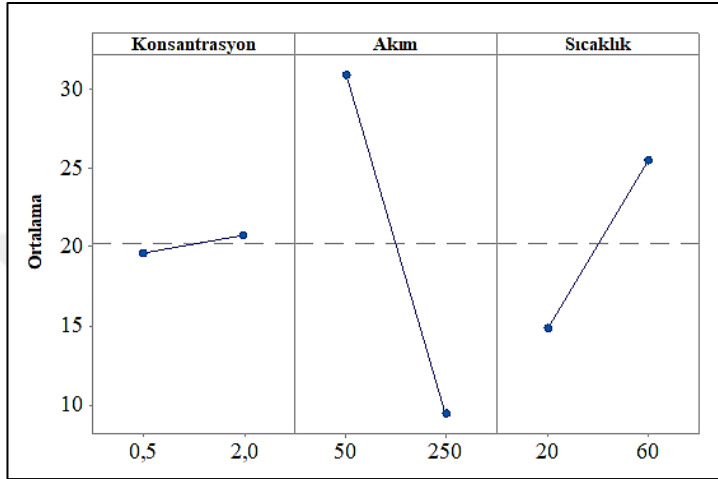
Terim	Etki	Katsayı	T-Değeri	P-Değeri
Sabit		20,22	28,03	0,000*
Konsantrasyon	1,183	0,591	0,82	0,436
Akım	-21,376	-10,688	-14,82	0,000*
Sıcaklık	10,573	5,287	7,33	0,000*
Konsantrasyon*Akım	4,466	2,233	3,1	0,015*
Konsantrasyon*Sıcaklık	3,05	1,525	2,11	0,067
Akım*Sıcaklık	-3,676	-1,838	-2,55	0,034*
Konsantrasyon*Akım*Sıcaklık	1,227	0,613	0,85	0,420

* P-Değeri $< 0,05$ olduğunda faktör yanıt üzerinde etkilidir.



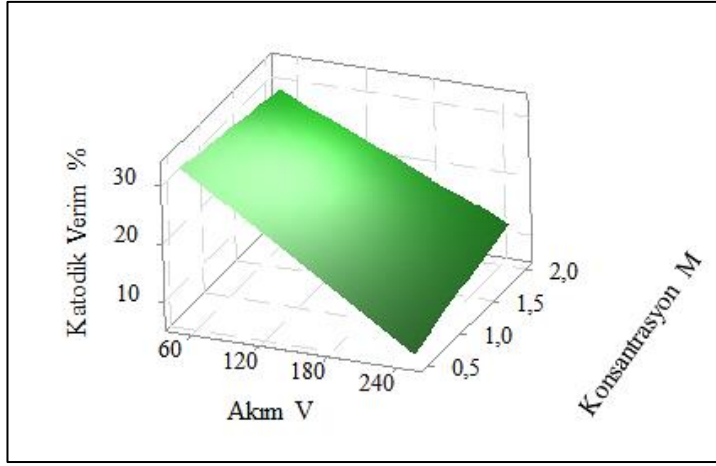
Şekil 4.24 ChCl-SA değişkenlerin katodik verim üzerine etkileri

Katodik akım verimine etki eden faktörler grafik halinde Şekil 4.24'te verilmiştir. ChCl-SA deney setinde faktörler etki şiddetleri sırasıyla akım ve sıcaklık olarak bulunmuştur. Bu deney setinde konsantrasyonun cevap üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Şekil 4.25'de gösterilen ana etkiler grafiğinin eğim değerleri yukarıda tespit edilen durumu desteklemektedir.



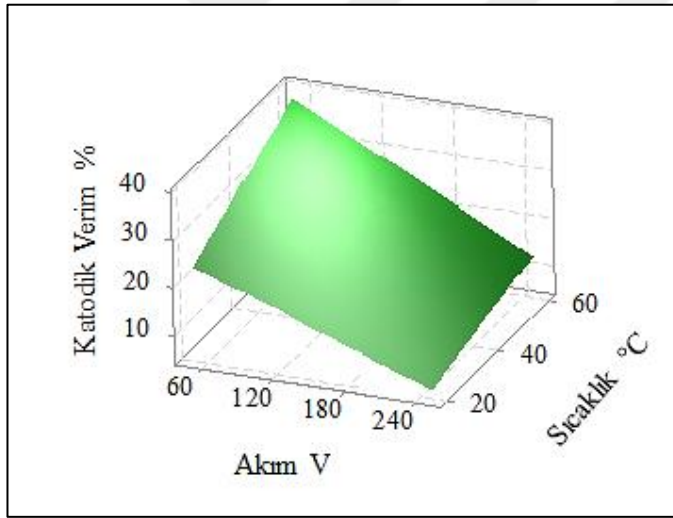
Şekil 4.25 ChCl-SA Katodik verimi etkileyen ana etkiler grafiği

Şekil 4.26'da gösterilen akım-konsantrasyon ikili etkileşimde katodik verime olan etkisi incelendiğinde her iki faktörün azalması katodik verimin artmasında neden olduğu görülmektedir. Yapılan analizlerde konsantrasyonun tek başına katodik verim üzerine etkisinin olmadığı fakat akım ile ikili etkileşimde verim üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir.



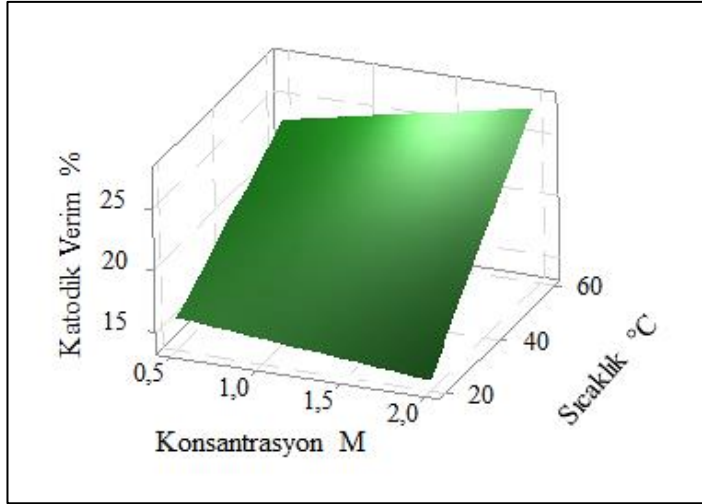
Şekil 4.26 Akım ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak katodik verim

Akım ve sıcaklığın ikili etkileşim etkisi Şekil 4.27’de de görüleceği üzere her ikisinin azalmasının katodik verimi artırıcı yönde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.27 Akım ve sıcaklığın fonksiyonu olarak katodik verim

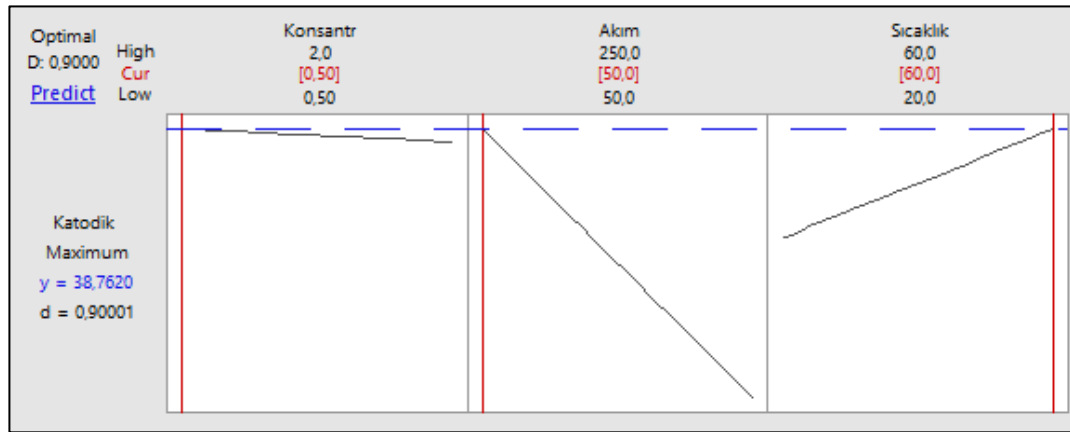
Şekil 4.28’de verilen konsantrasyon-sıcaklık katodik verim üzerine ikili etkileşim etki grafiğinde görüldüğü üzere tek başına sadece sıcaklık etkilidir.



Şekil 4.28 Konsantrasyon ve sıcaklığın fonksiyonu olarak katodik verim

4.4.3.2 ChCl-SA Optimizasyon

Katodik verim değerlerine göre deneyler istenirlik fonksiyonu yaklaşımı (desirability function approach) ile optimize edilmiştir. Bu yöntemle 0-1 arasında bir optimal D değeri bulunmalıdır. Bulunan değer 1'e yakınlığı optimum değere yaklaştığını göstermektedir.



Şekil 4.29 ChCl-SA optimizasyon grafiği

Şekil 4.29 optimizasyon grafiği incelendiğinde optimal D değerinin 0,9000 olduğu görülmekte ve 1'e yakın sonuç vermesi optimizasyon çalışmasının başarılı olduğunu

göstermektedir. Deney parametrelerinde optimum faktör seviyeleri sırasıyla konsantrasyon, akım, sıcaklık için 0,5M, 50V, 60°C olarak bulunmuştur. Bu seviyeler ile katodik verimin %38,76 değerine yakın bir sonuç elde edileceği belirlenmiştir.

ChCl-SA çözeltisi ChCl-MA ile kıyaslandığında düşük konsantrasyonda katodik veriminin arttığı görülmektedir.

Yapılan deneylerde Faraday yasasına göre elde edilmesi gereken miktar ile gerçekte katotta toplanan miktarlar arasında farklar mevcuttur. Bu iki verinin birbirine oranı katodik akım verimini vermektedir. Çizelge 4.9 ve 4.11’de verilen katodik verim sonuçları incelendiğinde oluşan farklar, elektrotlarda oluşan yan tepkimeler, elektrotta toplanan maddenin mekanik kayıpları, elektroliz devresinde oluşan dirençler için harcanan enerji veya bu direnç etkisi ile elektrik enerjisinin ısı enerjisine dönüşmesi gibi nedenlerle ilişkili olabilir. Katodik verimin artırılması bu gibi nedenlerin ortadan kaldırılması ile artırılabilir.

Elektroliz çalışmalarında elde edilen sonuçlar ile geleneksel yöntemler kıyaslandığında DÖÇ ile elektrokazanımını daha az enerji gerektirdiği görülmüştür. Çizelge 4.13’te termal süreçler ve elektrokazanım yöntemleri verilmiştir.

Çizelge 4.13 Geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması (Geng *et al.* 2022)

	Termal Süreçler (Pirometalurji)	Liç (Hidrometalurji)	ChCl-MA Elektrokazanım*	ChCl-SA Elektrokazanım*
Sıcaklık	1000 °C	20-100 °C	30-60 °C	30-60 °C
Pb Safsızlık	%97-99	%99,6-99,9992	99,9%	99,8%
Rafine Gerekliliği	Evet	Hayır	Hayır	Hayır
Kükürt Giderme	Evet	Evet	Evet	Evet
Kirlilik	SO ₂ , CO, Kurşun tozları	HF vb.	Biyobozunur çözücü	Biyobozunur çözücü
Akım Verimi	Yok	72-95 %	75,19%	38,76%
Enerji Tüketimi	8000-9000 kWh/ton	317-930 kWh/ton	781,5 kWh/ton	1625 kWh/ton

* Tez çalışması

4.4.4 ChCl-MA ve ChCl-SA elektroliz tepkimeleri

Elektrolitin Cl^- iyonları, çözünmüş kurşun bileşiklerinin kimyasal bağını zayıflatır ve Pb^{2+} iyonu, kompleks anyon $[\text{PbClO} \cdot \text{Malonik asit}]^-$ veya $[\text{PbClO} \cdot \text{Sitrik asit}]^-$ oluşturmak için DÖÇ'ün hazırlandığı asit türüne bağlı olarak malonik/sitrik asit molekülleriyle etkileşime girdiği düşünülmektedir (Yang ve Reddy 2014, Ru et al 2015). Ayrıca literatürdeki ChCl-Üre ve ChCl-Etilen glikol ile yapılan çalışmalarda kurşunun $[\text{PbClO} \cdot \text{Etilen glikol}]$ ve $[\text{PbClO} \cdot \text{Üre}]$ şeklinde kompleks anyon verebileceği bildirilmiştir (Ru et al. 2016, Liao et al. 2016). Çözünmeyen katı fazın XRD analizlerinde elde edilen spektrumlar da önceki çalışmalarda elde edilen verileri desteklemektedir. Elektroliz deneylerinde katot ve anotta oluşan muhtemel tepkimeler aşağıda sıralanmıştır.

Katodik tepkimler;

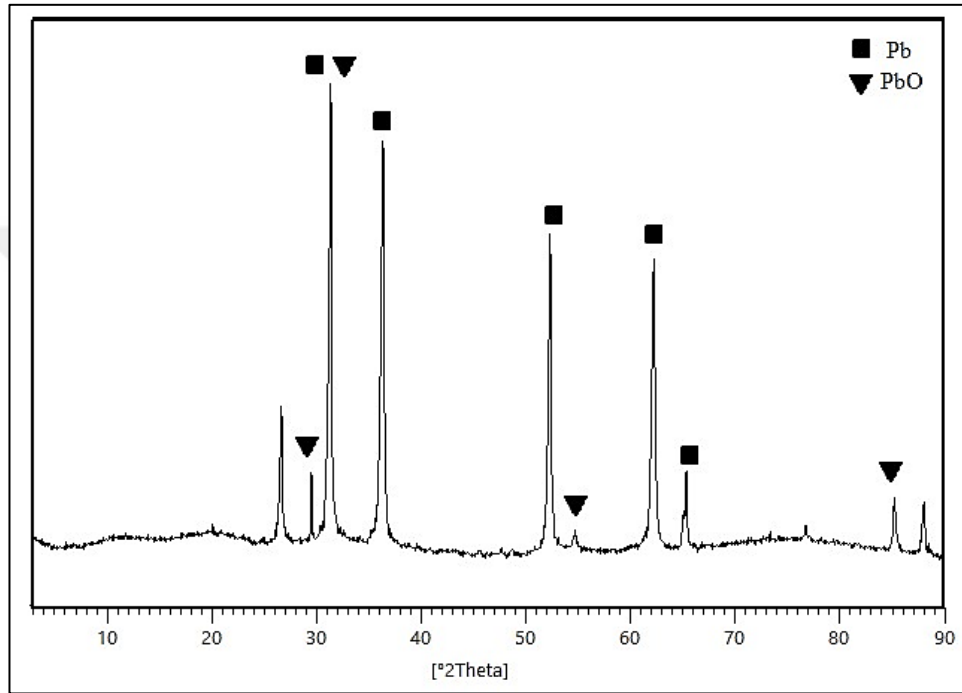


Anodik tepkimeler;

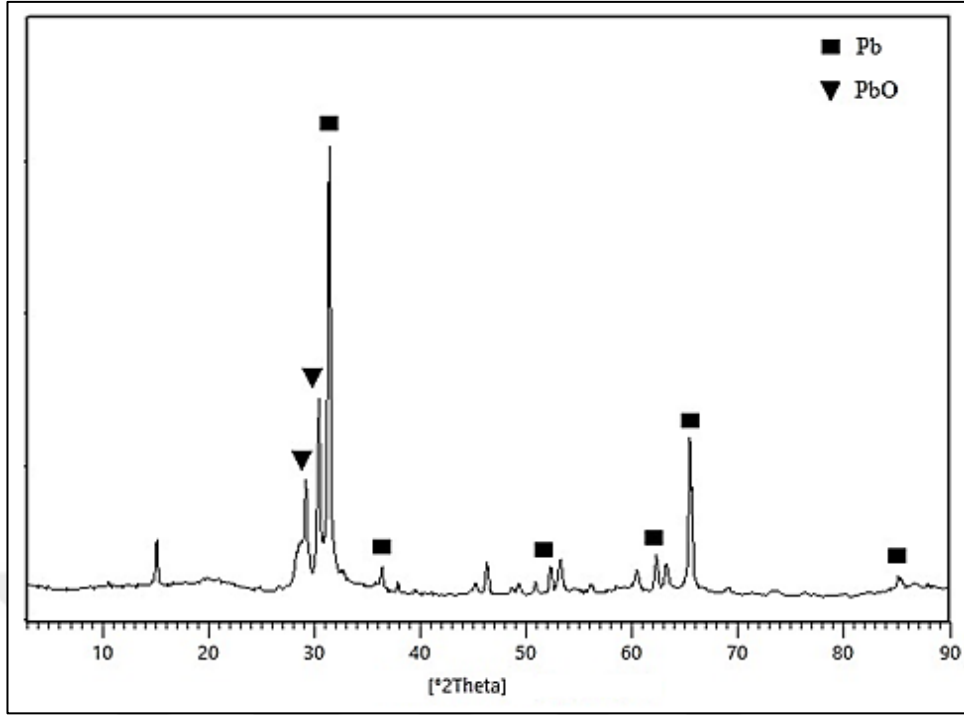


4.4.5 Elektroliz sonrası elde edilen kurşun karakterizasyonu

Elektroliz deneylerinde katotta toplanan kurşun sıyırma yöntemiyle alınmış, organik kalıntıların uzaklaştırılması amacıyla aseton ve saf su ile yıkanmış, XRD, SEM-EDX ve XRF cihazları ile ayrı ayrı karakterize edilmiştir.



Şekil 4.30 ChCl-MA elektroliz sonrası elde edilen kurşunun XRD analizi

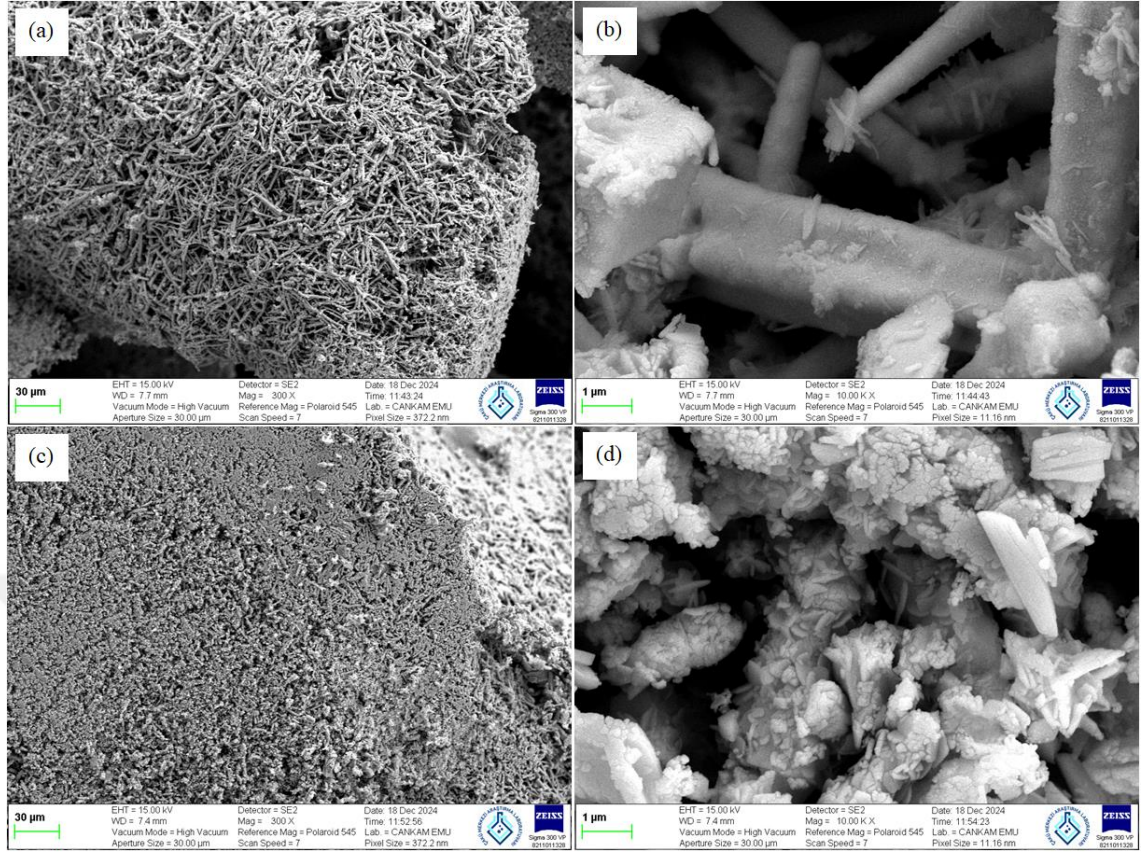


Şekil 4.31 ChCl-SA elektroliz sonrası elde edilen kurşunun XRD analizi

Katotta biriken örneklerin XRD spektrumları ve XRF analiz sonuçları yüksek safıkta kurşun elde edildiğini desteklemektedir. Çizelge 4.14’te verilen XRF sonuçlarına göre elde ChCl-MA çözeltisinden elde edilen kurşun %99,9 ChCl-SA’dan elde edilen ise %99,8 saflıktadır. İlgili kurşunlar endüstri de kullanılabilecek saflıktadır.

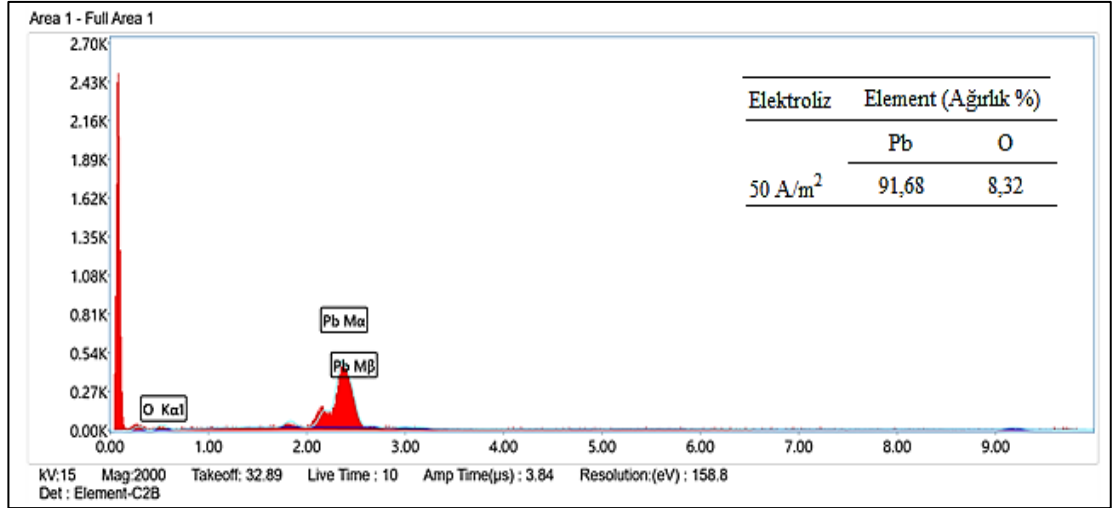
Çizelge 4.14 Elektroliz sonrası elde edilen kurşunun XRF analizi

	Pb
ChCl-MA	99,9
ChCl-SA	99,8

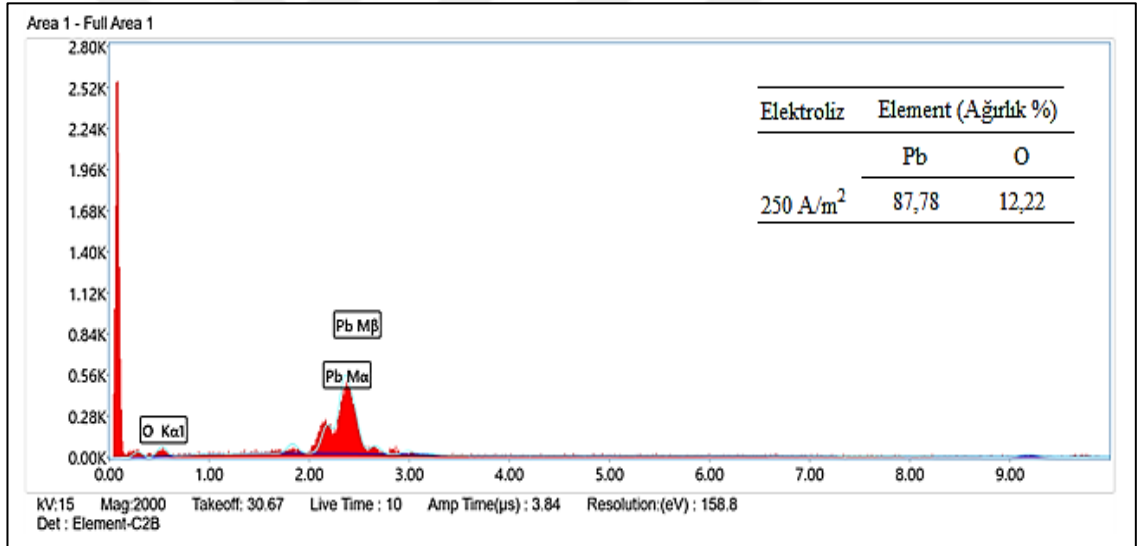


Şekil 4.32 ChCl-MA elektroliz sonrasında elde edilen kurşunun SEM görüntüleri a) 50 A/m² 300X b) 50 A/m² 10kX c) 250 A/m² 300X d) 250 A/m² 10kX

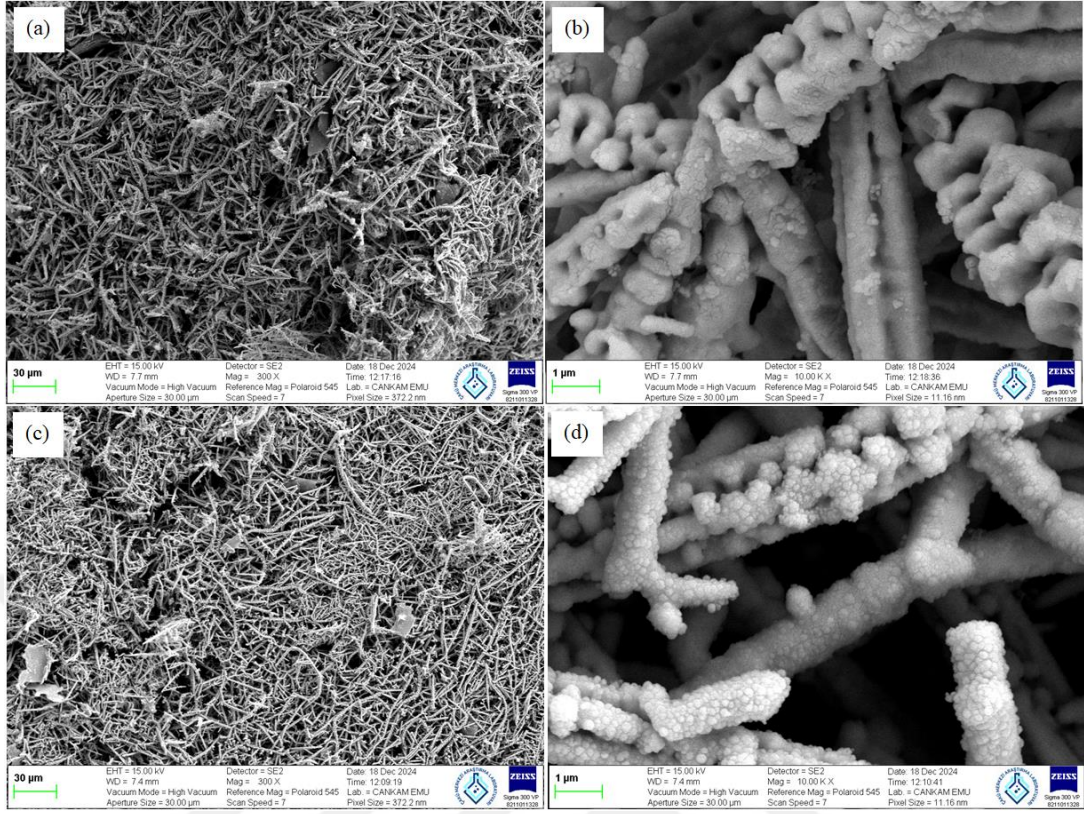
Şekil 4.32’de ChCl-MA elektroliz deneylerinde katotta biriken kurşunların SEM görüntüleri verilmiştir. Süngerimsi bir görüntüye sahip olan kurşunun dentritik bir yapıda katot üzerinde tutunduğu görülmektedir. Akımın artması ile oluşan kurşunun dentritik yapıdan ziyade daha aglomere olmuş kristal bir yapı oluştuğu görülmüştür. Çok gözenekli ve dendritik bir yüzey, elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanının artması, aktif bölgelerin açığa çıkması ve pürüzsüz bir yüzeye kıyasla kütle transfer verimliliğinin artması nedeniyle enerji tüketimi açısından avantajlı olacaktır. Nitekim 50 A/m² akım verilen elektroliz hücresinde en yüksek katodik akım verimi elde edilmiştir. Ayrıca Şekil 4.33 ve 4.34’te gösterilen EDX, Çizelge 4.13’te verilen XRF analiz sonuçları yüksek saflıkta kurşun elde edildiğini (>%90) göstermektedir.



Şekil 4.33 ChCl-MA çözeltisi 50 A/m² yoğunluğunda elde edilen kurşunun EDX analizi

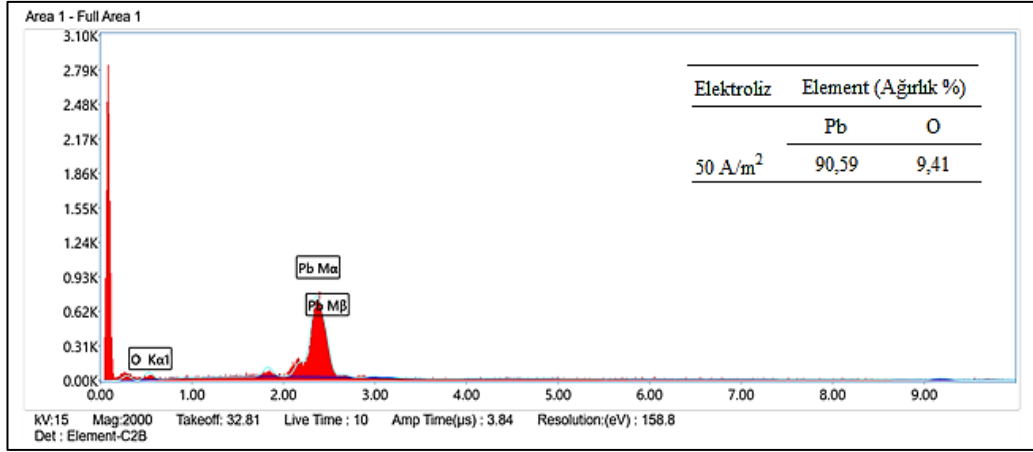


Şekil 4.34 ChCl-MA çözeltisi 250 A/m² yoğunluğunda elde edilen kurşunun EDX analizi

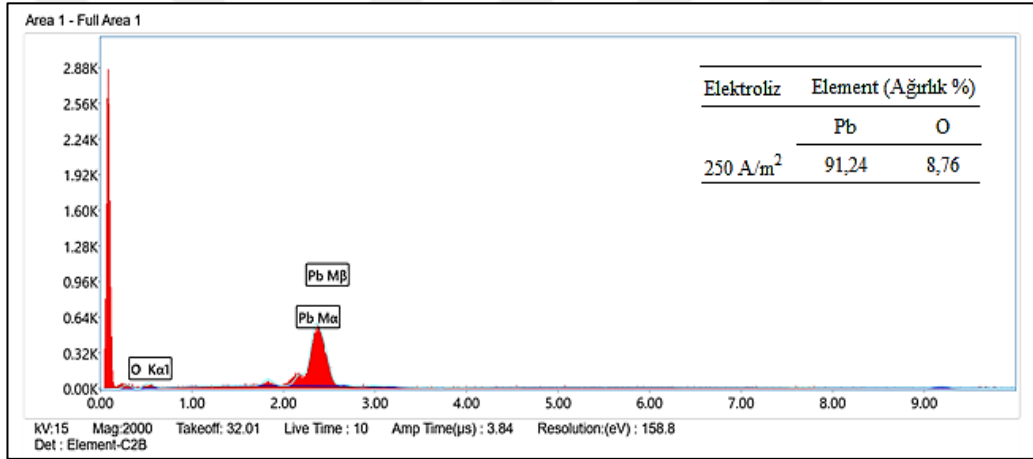


Şekil 4.35 ChCl-SA elektroliz sonrasında elde edilen kurşunun SEM görüntüleri a) 50 A/m² 300X b) 50 A/m² 10kX c) 250 A/m² 300X d) 250 A/m² 10kX

ChCl-SA elektroliz deneylerinde katotta biriken kurşunların SEM görüntüleri Şekil 4.35'te verilmiştir. Şekil 4.23'te görüldüğü üzere elde edilen kurşun süngerimsi bir görüntüye sahiptir. Elektroliz boyunca katotta toplanan kurşunun dentritik bir yapıda yüzeye tutunduğu görülmüştür. ChCl-SA çözeltisi ile yapılan deneylerde akımın artması ile oluşan kurşunun dentritik yapısında büyük bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Oluşan kurşun demetlerinin çap olarak 1-3µm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Şekil 4.36 ve 4.37'de verilen EDX analizi de yüksek saflıkta kurşun elde edildiğini (>%90) göstermektedir.



Şekil 4.36 ChCl-SA çözeltisi 50 A/m² yoğunluğunda elde edilen kurşunun EDX analizi

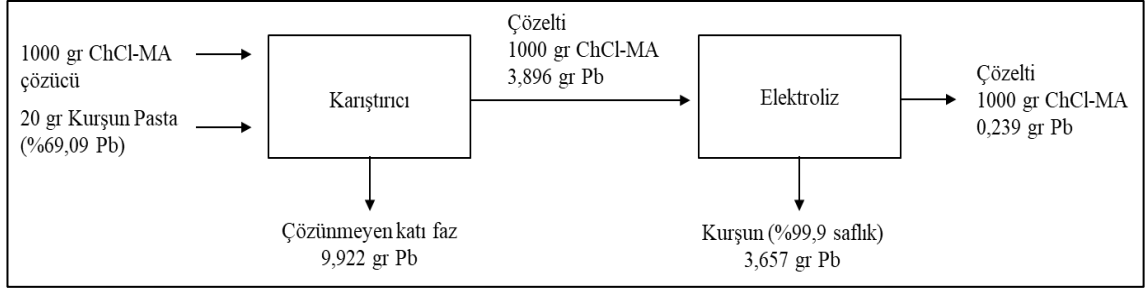


Şekil 4.37 ChCl-SA çözeltisi 250 A/m² yoğunluğunda elde edilen kurşunun EDX analizi

4.4.6 ChCl-MA ve ChCl-SA elektroliz verimleri ve çözeltilerinin yeniden kullanılabilirliği

Elektroliz sürecinde kullanılan çözeltilerin yeniden kullanılabilmesi kimyasal sarfiyatının azaltılması geri kazanım maliyetleri ve sürdürülebilirlik açısından çok önemli bir konudur. Bu nedenle elektroliz süreci sonrasında çözeltilerin tekrar kullanılabilirliğini anlamak için çözündürme ve sonrasında yeniden elektroliz deneyleri yapılmıştır.

Yapılan deneylerde elde edilen kurşun miktarları ve bunların elektroliz verimlerinin hesaplanması için Şekil 4.38 ve 4.39’ta kütle denklıkları verilmiştir. 20 gr kurşun pasta (13,818 gr Pb içeren) eklenen ChCl-MA çözeltisinde 3,896 gr Pb çözünürlüğü %28,2 elektroliz verimi ise %93,87 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.38 ChCl-MA kütle denklığı

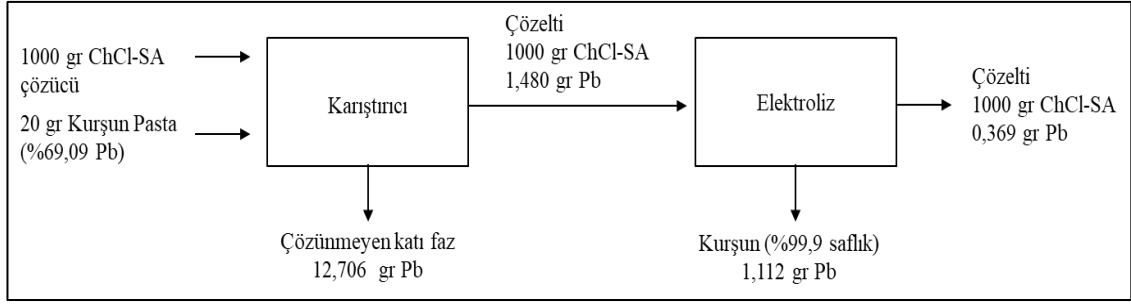
$$\% \text{ çözünürlük} = \frac{\text{Çözünen miktar}}{\text{Eklenen miktar}} * 100 = \frac{3,896}{13,818} * 100 = 28,2 \quad (4.11)$$

$$\text{Çözücüye eklenen Pb} = 20 \text{ gr Kurşun Pasta} * \frac{69,09 \text{ gr Pb}}{100 \text{ gr Kurşun Pasta}} = 13,818 \text{ gr Pb} \quad (4.12)$$

$$\text{Çözünmeyen katı faz} = \text{Çözücüye eklenen Pb} - \text{Çözünen Pb} = 13,818 - 3,896 = 9,922 \text{ gr Pb} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Elektroliz verimi} &= \frac{\text{Elektroliz ile elde edilen Pb}}{\text{Çözünen Pb}} * 100 = \frac{3,657}{3,896} * 100 \\ &= 93,87 \end{aligned} \quad (4.14)$$

ChCl-SA çözücüsüne eklenen 20 gr kurşun pastaya karşılık 1,48 gr Pb çözünmüştür. Kurşunun çözünme oranı %10,71 ve elektroliz verimi %75,13 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.39 ChCl-SA kütle dengliği

$$\% \text{ çözünürlük} = \frac{\text{Çözünen miktar}}{\text{Eklenen miktar}} * 100 = \frac{1,48}{13,818} * 100 = 10,71 \quad (4.15)$$

$$\text{Çözünmeyen katı faz} = \text{Çözücüye eklenen Pb} - \text{Çözünen Pb} = 13,818 - 1,480 = 12,706 \text{ gr Pb} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Elektroliz verimi} &= \frac{\text{Elektroliz ile elde edilen Pb}}{\text{Çözünen Pb}} * 100 = \frac{1,112}{1,480} * 100 \\ &= 75,13 \end{aligned} \quad (4.17)$$

ChCl-MA ve ChCl-SA çözeltileri elektroliz işlemleri sonrasında ayrı ayrı alınarak süzölmüş ve filtratlar üzerine kurşun pasta ilavesi yapılmıştır. Bu yeni çözeltiler Bölüm 4.3'te anlatılan çözündürme yöntemi kullanılarak (24 saat, sabit karıştırma hızı) yeni çözeltiler hazırlanmış ve süzülerek filtratlar elektroliz edilmiş ve çözeltilerin içerdiği kurşun miktarının tayini için ICP analizine başvurulmuştur.

ChCl-MA ve ChCl-SA ikincil çözünürlükleri sırasıyla 2007, 636 mg/kg olarak bulunmuştur. İlk çözünürlük verileri ile kıyaslandığında çözünürlük miktarı ChCl-MA %48,49 ChCl-SA %57,03 oranında daha azdır.

Elektroliz sonrasında çözeltiler içinde kalan kurşun miktarı analiz edildiğinde ChCl-MA ve ChCl-SA içinde sırasıyla 920, 276 mg/kg kurşun kaldığı tespit edilmiştir. Bu verilere göre elektroliz verimi sırasıyla %54,16 ve %56,60 olarak bulunmuştur. Bununla

birlikte, verimdeki düşüş, çözeltilerin yapısında meydana gelen değişimlerin veya elektrolitik koşulların etkisiyle açıklanabilir.

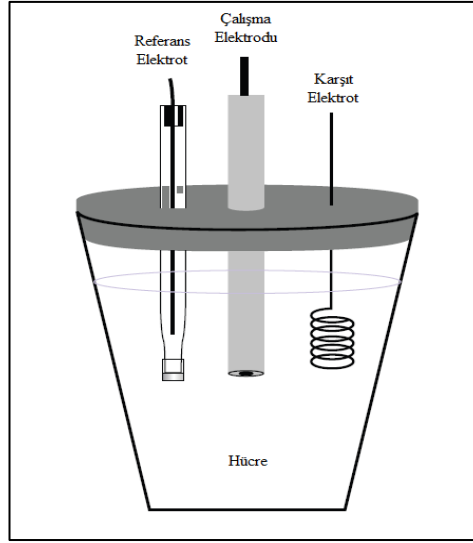
Çizelge 4.15 ChCl-MA ve ChCl-SA çözünme ve elektroliz verileri

	1. Çözünme mg/kg	1. Elektroliz mg/kg	2. Çözünme mg/kg	2. Elektroliz mg/kg	1. Elektroliz verimi %	2. Elektroliz verimi %
ChCl-MA	3896	1301	-	-	66,61	-
	3896	239	2007	920	93,87	54,16
ChCl-SA	1480	493	-	-	66,69	-
	1480	368	636	276	75,14	56,60

İkinci defa yapılan elektroliz deneyleri DÖÇ'lerin elektroliz sonrası tekrardan elektrolit olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

4.4.7 Döngüsel voltametri yöntemi ile tepkime mekanizmasının incelenmesi

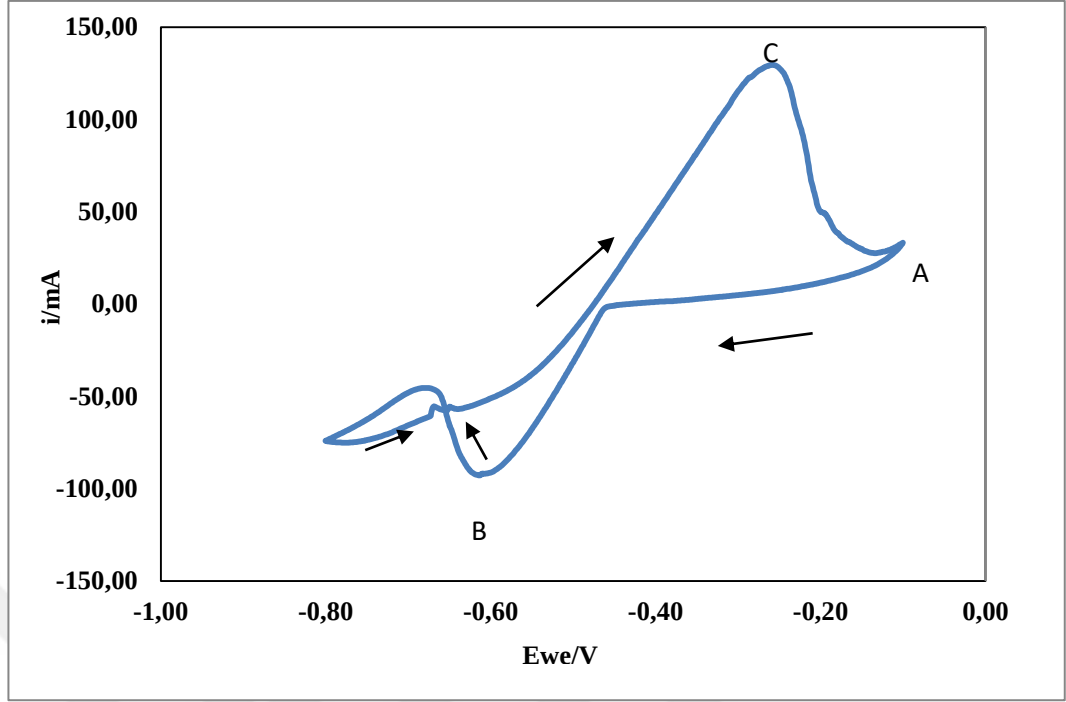
Döngüsel voltametri (CV) çalışmalarında, DÖÇ içinde çözünmüş kükürttten arındırılmış kurşun pastanın doğrudan elektrolizle kurşunun indirgenmesini araştırmak için, Şekil 4.40 ve Şekil 4.45'te gösterildiği gibi CV kullanıldı. Deneylerde kalınlığı 0,055 mm ve yüzey alanı 560 mm² bakır levha çalışma elektrotu, Ag/AgCl referans elektrot ve Pt tel karşıt elektrot olarak olarak seçilmiştir. Çözeltiler aynı ortam ve şartlarda taramaya tabii tutulmuştur. Çalışma sıcaklığı 48-50 °C'de sabit tutulmuştur.



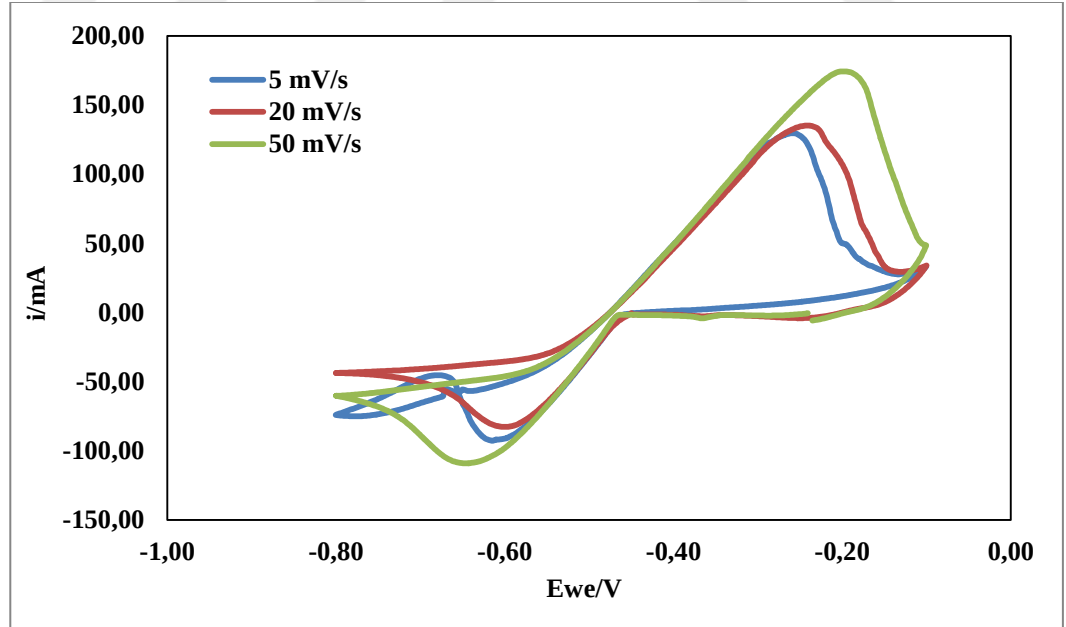
Şekil 4.40 Voltametrik hücrenin şematik gösterimi (Khalafi and Rafiee 2017)

4.4.7.1 ChCl-MA ve ChCl-SA çözeltileri CV incelemesi

Çözeltinin tarama potansiyeli, 5 mV/s tarama hızında - 0,1 ile - 0,9 V aralığında ölçülmüştür. Potansiyel, başlangıç A noktasından - 0,5 V'ye kadar tarandı ve katot akımı, negatif tarama ile hızla arttığı görülmektedir. Şekil 4.41'de görüldüğü üzere B noktasında -0,61 V ve -0,63 V belirgin indirgenme tepeleri mevcuttur. Bu pikler oratamdaki Pb^{2+} iyonlarının metal kurşuna indirgenmesine karşılık gelmektedir. Bu durum literatürde bulunan çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur. (Fan *et al.* 2019, Xie *et al.* 2022). Bundan sonra, tarama potansiyeli -0,79 V ulaştığında pozitif yönlü tarama başladı ve anot akımının kademeli olarak artışı kaydedilmiştir. Anot tepe akımı -0,27 V ve -0,24 V maksimuma ulaşarak akım sıfıra ulaşana kadar pozitif yönde tarama kaydedilmiştir. (Geng *et al.* 2022)

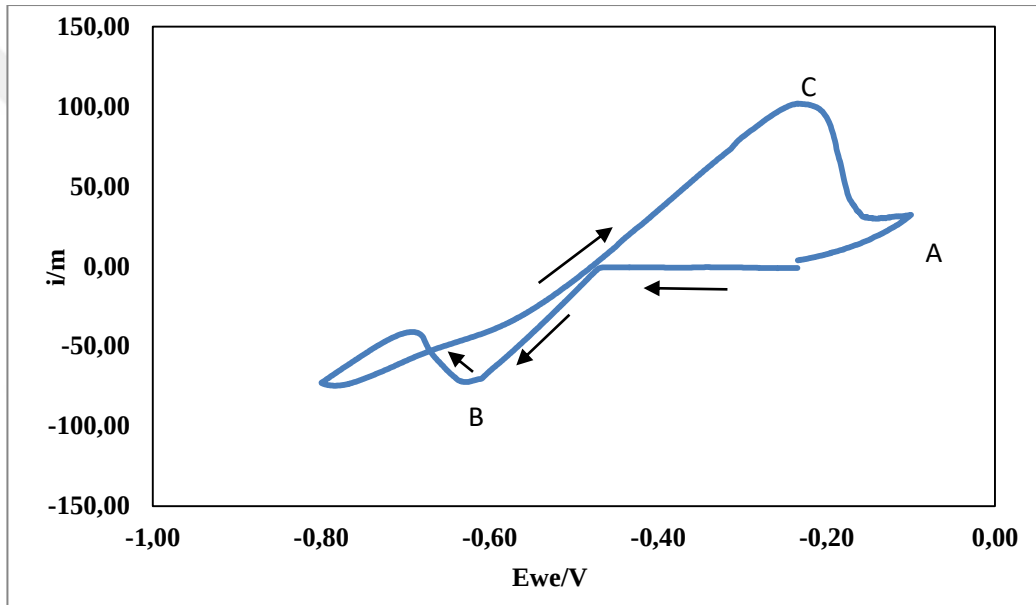


Şekil 4.41 ChCl-MA Pb pasta 5mv/s tarama hızında CV voltomogramı

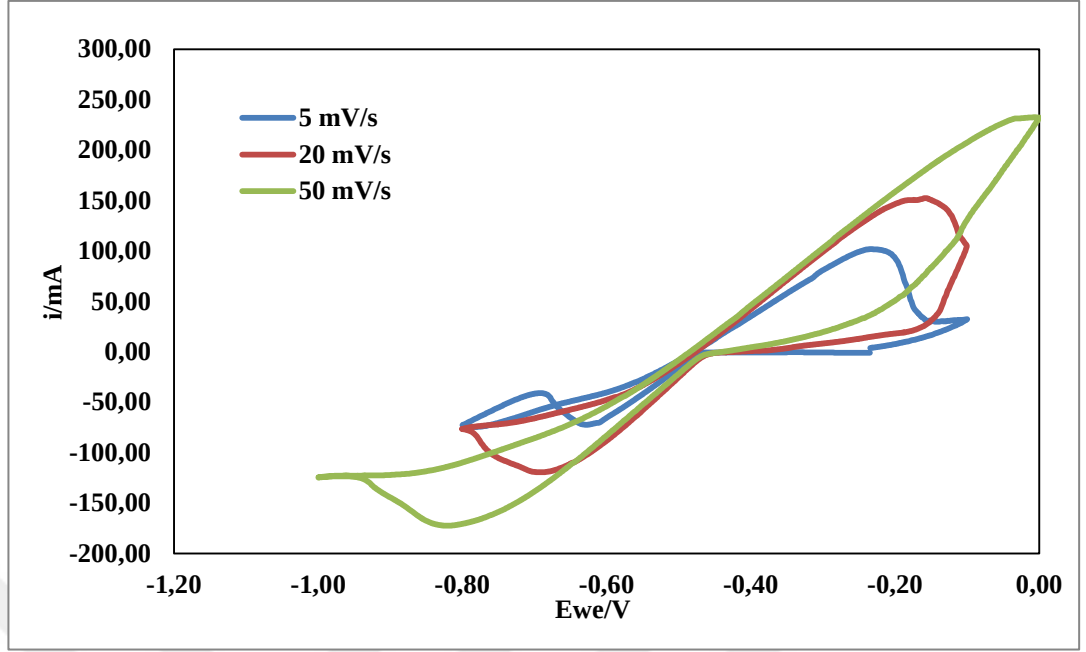


Şekil 4.42 ChCl-MA pasta farklı tarama hızlarında CV voltomogramı

Oksidasyon tepe noktası C, metal kurşunun oksidatif çözünmesi pozitif yönlü tarama sırasında kaydedilmiştir. Farklı tarama hızlarında katodik ve anodik tepe potansiyellerinin pozitif ve negatif yönde kaymalar olduğu görülmektedir. Grafiklerde tek bir indirgeme tepe noktası olması metalik kurşun oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca kurşun pastanın çözünürdürülmesi sırasında oluşan kurşun iyonlarının Pb^{2+} şeklinde olduğu ve indirgenme tepkimesinin Eşitlik 4.11’de ki gibi olduğu görüşünü desteklemektedir (Geng *et al.* 2022).

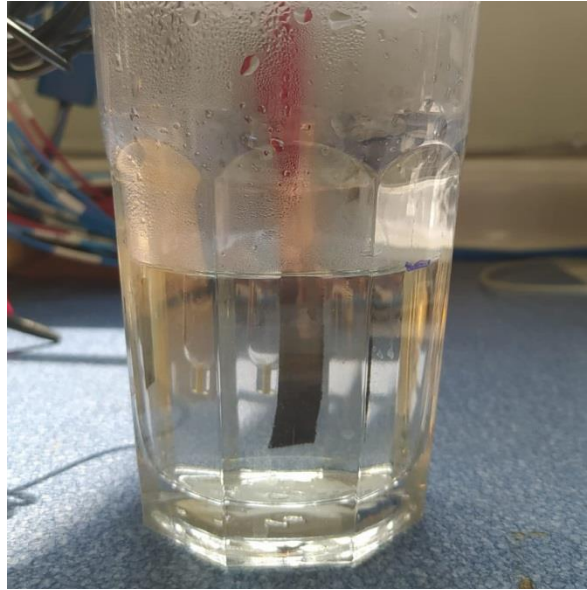


Şekil 4.43 ChCl-SA Pb pasta 5mv/s tarama hızında CV voltomogramı



Şekil 4.44 ChCl-SA Pb pasta farklı tarama hızlarında CV voltomogramı

Kurşun pastanın DÖÇ içerisindeki elektrokimyasal davranışı karmaşıktır. Ancak ilk taramalarda kaydedilen verilere göre çekirdeklenme ve elektrot yüzeyindeki birikim nedeniyle ChCl-MA ve ChCl-SA çözeltileri elektrokimyasal kazanım süreçleri için aday olarak görülmektedir.



Şekil 4.45 -0,61V indirgenme sırasında yüzeyde toplanan metalik kurşun

4.4.7.2 Tepkime mekanizmasının belirlenmesi

Elektroliz hücresinde gerçekleşen kimyasal tepkimelerin türü belirlenirken aşağıdaki veriler gözönünde bulundurulmaktadır.

Tersinir-tersinmez tepkimeler;

- Zirve potansiyelleri arasındaki fark Nernst Eşitliği ile uyumlu olmalıdır. Denklem 4.12'ye göre potansiyel fark tersinir tepkimelerde yaklaşık 0,03V (30mV) olması gerekmektedir. Tersinmez tepkimeler içinse potansiyel farkın 0,1V'nin üzerinde olması gerekmektedir.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} =$$

$$\frac{0,059}{n} V \quad (4.18)$$

n ; Transfer edilen elektron sayısı (kurşun için, 2)

ΔE_p ; Potansiyel fark

E_{pa} ; Anodik potansiyel

E_{pc} ; Katodik potansiyel

- Zirve akımları oranları 1'e yakın olmalıdır. Bu durumda tepkime tersinirdir. Eğer bu oranda ciddi bir sapma söz konusu ise elektrokimyasal dönüşüm yavaştır ve tepkime esnasında farklı kimyasal etkilerin ortaya çıktığı yorumu yapılmaktadır.

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (4.19)$$

I_{pa} ; Anodik pik akımı

I_{pc} ; Katodik pik akımı

- Sistemin tarama hızının karekökü (v)^{1/2} ile pikakımı (I_p) arasında doğrusal bir ilişki var ise tepkime tersinirdir (Wang 2000, Bard and Faulkner 2001).

Tepkimenin türünün belirlenmesinin ardından tepkimede gerçekleşen kütle transferinin difüzyon kontrollü olup olmadığı yine döngüsel voltametri verileri ile anlaşılabilir.

Bir sistemin difüzyon kontrollü olup olmadığı aşağıdaki kriterler incelenerek anlaşılabilmektedir.

- Pik akımı (I_p) ile tarama hızının karekökü (v)^{1/2} arasında doğrusal bir ilişki var ise sistem difüzyon kontrollüdür.
- Difüzyon kontrollü sistemlerde potansiyel fark sabit kalmalıdır. Yani tarama hızı değiştiğinde ΔE_p değişiyor ise tepkime yalnızca difüzyon kontrollü değildir, sistemde kimyasal ya da kinetik kısıtlamalar ve etkiler olabilir.
- Randles-Sevcik bağıntısı ile difüzyon katsayısı hesaplanabilir (Wang 2000, Bard and Faulkner 2001).

$$I_p = (2,69 * 10^5) * n^{3/2} * A * D^{1/2} * C * v^{1/2} \quad (4.20)$$

Denklem 4.20 yeniden düzenlendiğinde;

$$D = \left(\frac{I_p}{(2,69 * 10^5) * n^{3/2} * A * C * v^{1/2}} \right)^2 \quad (4.21)$$

I_p ; Pik akımı (A)

D ; Difüzyon katsayısı (cm²/s)

n ; Transfer edilen elektron sayısı

A ; Elektrot yüzey alanı (cm²)

C ; Elektrolitteki çözünen maddenin konsantrasyonu (mol/l)

v ; Tarama hızı (V/s)

Yukarıda anlatılan bilgiler ışığında ChCl-MA ve ChCl-SA çözeltilerinin tepkime mekanizmaları yorumlanmış ve difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

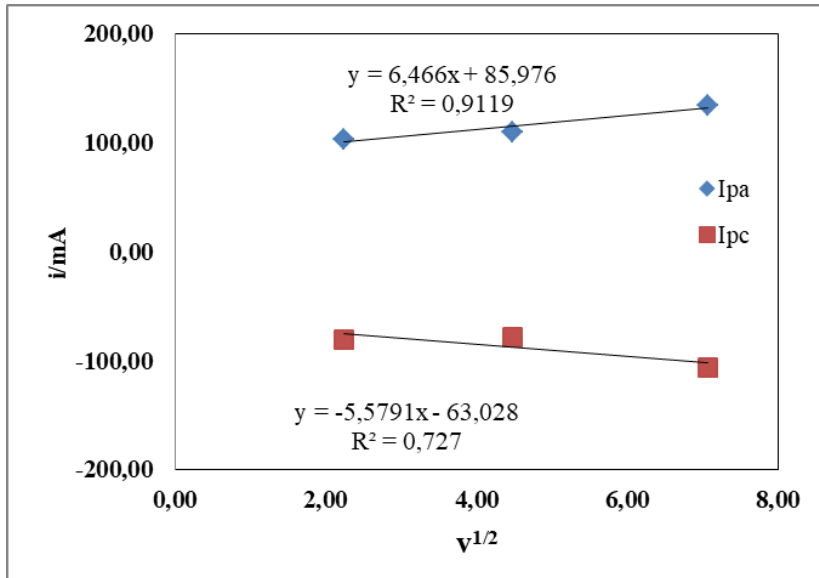
Çizelge 4.16'da ChCl-MA çözeltisinin potansiyel farkları incelenmiştir. Tarama hızları 5-20-50 V/s belirlenerek deneyler yapılmış ve ΔE_p değerleri sırasıyla 0,356-0,358-

0,447 V olarak hesaplanmıştır. Bu değerler milivolt olarak çevrildiğinden 356-358-447 olarak bulunmaktadır. Tepkimenin tersinir olması için gereken 30mV değerini aşmaktadır.

Zirve akım değerlerinin oranına baktığımızda ise I_{pa}/I_{pc} değerinin 1'den saptığı görülmektedir. Tarama hızının karekökü ile pik akımı arasında doğrusal bir artış görülmektedir. Şekil 4.46'da gösterilen akım-tarama hızının karekökü arasındaki grafikte bu artışı doğrulamaktadır. Yukarıda anlatılan farklı şartların incelenmesi sonucunda ChCl-MA çözeltisinin elektrokimyasal tepkime davranışının tersinir olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.16 ChCl-MA çözeltisi akım ve potansiyel pik değerleri

v	$v^{1/2}$	I_{pa}	I_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	I_{pa}/I_{pc}
5,00	2,24	103,45	-80,63	-0,26	-0,61	0,356	1,28
20,00	4,47	109,28	-78,43	-0,24	-0,60	0,358	1,39
50,00	7,07	134,29	-106,89	-0,20	-0,65	0,447	1,26



Şekil 4.46 ChCl-MA tarama hızının karekökü ile pik akımları arasındaki ilişki

ChCl-MA çözeltisinin difüzyon kontrollü olup olmadığına karar vermek için tarama hızı karekökü ile pik akımı arasındaki doğrusal ilişkiden yararlanılmıştır. Doğrusal olarak pik akımı artışı bize sistemin difüzyon kontrollü olduğu bilgisini vermektedir. Tam doğrusallıktan söz edebilmek için ΔE_p 'nin sabit olması gerekmektedir. Bu nedenle elektrokimyasal sisteme difüzyon kontrollüdür denilse bile farklı kimyasal veya kinetik etkilerin varlığından da söz edilebilir.

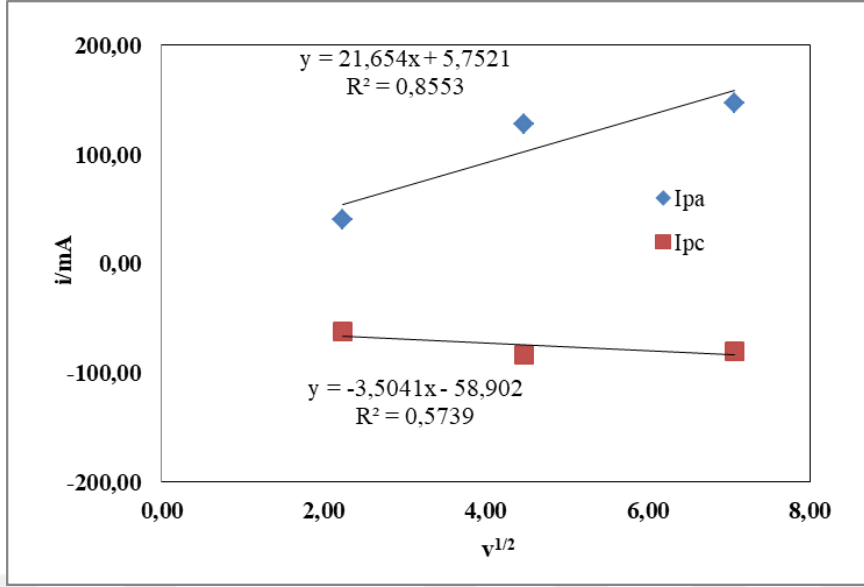
Çizelge ve deney verileri Randles-Sevcik bağıntısında kullanılarak ChCl-MA çözeltisinin difüzyon katsayısı $1,007 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.17'de ChCl-SA çözeltisinin potansiyel farkları incelenmiştir. Tarama hızları bir önceki bölümde anlatılan ChCl-MA çözeltisi ile aynıdır, 5-20-50 mV/s belirlenerek deneyler yapılmış ve ΔE_p değerleri sırasıyla Çizelge 4.16'da belirtildiği üzere 0,393-0,534-0,843 V olarak hesaplanmıştır. Bu değerler milivolt olarak çevrildiğinde 356-358-447 olarak bulunmaktadır ve 30mV değerinin üzerindedir dolayısıyla tersinir olması için gereken şart sağlanmamaktadır.

Zirve akım değerlerinin oranları I_{pa}/I_{pc} herbir tarama hızı için 1 değerinden farklı olduğu görülmektedir. Tarama hızının karekökü ile pik akımı arasında doğrusal bir artış görülmekte ve Şekil 4.47'te ki grafikte bu artışı doğrulamaktadır. Potansiyel farklar, zirve akım değerlerinin oranı ve tarama hızı karekökü ile zirve akım değeri arasındaki ilişki ChCl-SA çözeltisinin elektrokimyasal tepkime davranışının tersinir olmadığını ispatlamaktadır.

Çizelge 4.17 ChCl-SA çözeltisi akım ve potansiyel pik değerleri

v	v ^{1/2}	I _{pa}	I _{pc}	E _{pa}	E _{pc}	ΔE_p	I _{pa} /I _{pc}
5,00	2,24	40,81	-62,21	-0,23	-0,63	0,393	0,66
20,00	4,47	127,45	-83,00	-0,16	-0,69	0,534	1,54
50,00	7,07	147,37	-79,78	-0,01	-0,82	0,813	1,85



Şekil 4.47 ChCl-SA tarama hızının karekökü ile pik akımları arasındaki ilişki

ChCl-SA çözeltisinin difüzyon kontrollü olup olmadığına karar vermek için yukarıda bahsedildiği gibi tarama hızı karekökü ile pik akımı arasındaki doğrusal ilişkiden yararlanılmıştır. Doğrusal olarak pik akımı artışı bize sistemin difüzyon kontrollü olduğu bilgisini vermektedir. ChCl-MA çözeltisi için yapılan yorumun aynısı ChCl-SA çözeltisi içinde yapılabilir; tam doğrusallıktan söz edebilmek için ΔE_p 'nin sabit olması gerekmektedir. Bu nedenle ChCl-SA çözeltisi ile oluşturulann elektrokimyasal sisteme difüzyon kontrollüdür denilse bile farklı kimyasal veya kinetik etkilerin varlığından da söz edilebilir.

Randles-Sevcik bağıntısı kullanılarak, ChCl-SA çözeltisinin difüzyon katsayısı $1,452 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur. ChCl-MA ve ChCl-SA çözeltilerinin difüzyon katsayıları literatür verileri uyumludur (Yang and Reddy 2014).

4.5 Kurşun Oksit Eldesi

Kurşun pasta hazırlanan iki farklı DÖÇ içerisinde 24 saat süreyle çözündürüldükten sonra kalan katı faz vakum filtre yardımıyla süzülüp alınmış ve XRD ve SEM-EDX cihazı ile analiz edilmiştir. Kurşun asit akü üretiminde kullanılan kurşunun büyük

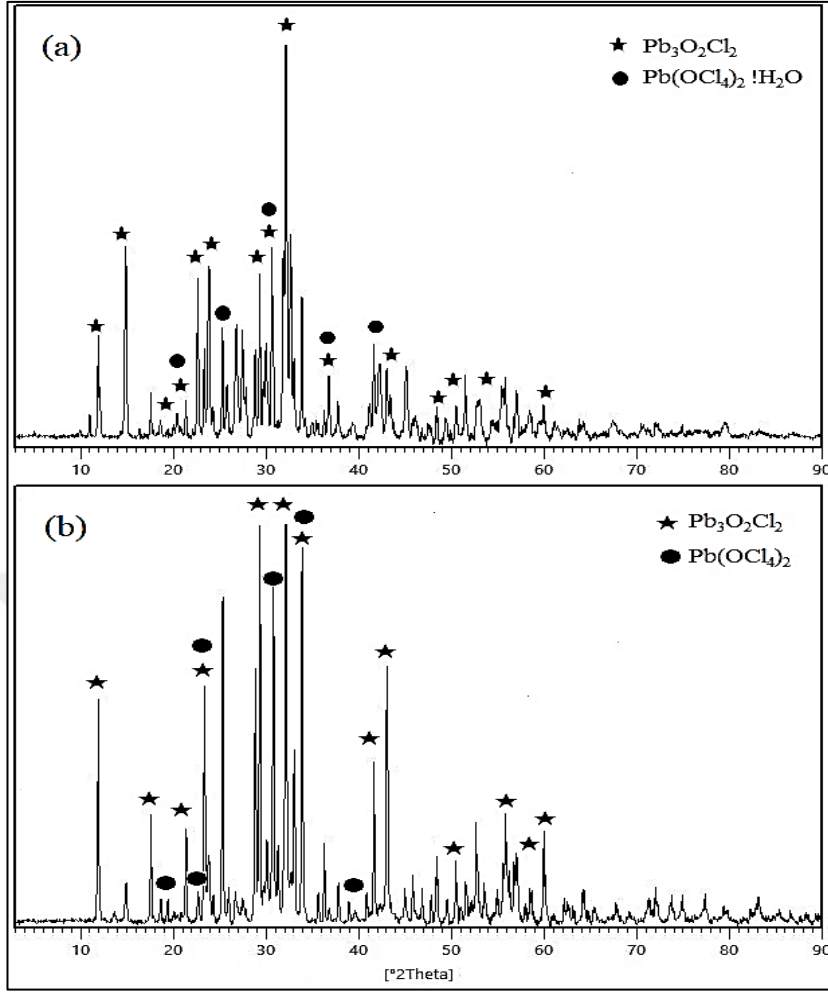
çoğunluğu akü plakalarında aktif malzeme olarak adlandırılan PbO şeklindedir. İkinci bölümde anlatıldığı üzere geleneksel yöntemler ile geri kazanılan kurşun, akü üretimi için yeniden kurşun oksit haline getirilerek pozitif ve negatif plakalarda aktif malzeme olarak kullanılmaktadır. Tez çalışmasının bu kısmında DÖÇ 'te çözünmeyen katı fazdan PbO üretimi araştırılmıştır. Çözünmeden kalan ve süzme sonrasında elde edilen kurşunoksit-klor kompleks numunelerinin fotoğrafı Şekil 4.48'de verilmektedir.



Şekil 4.48 (a) ChClMA , (b) ChClSA içinde çözünmeyen kurşun bileşiği

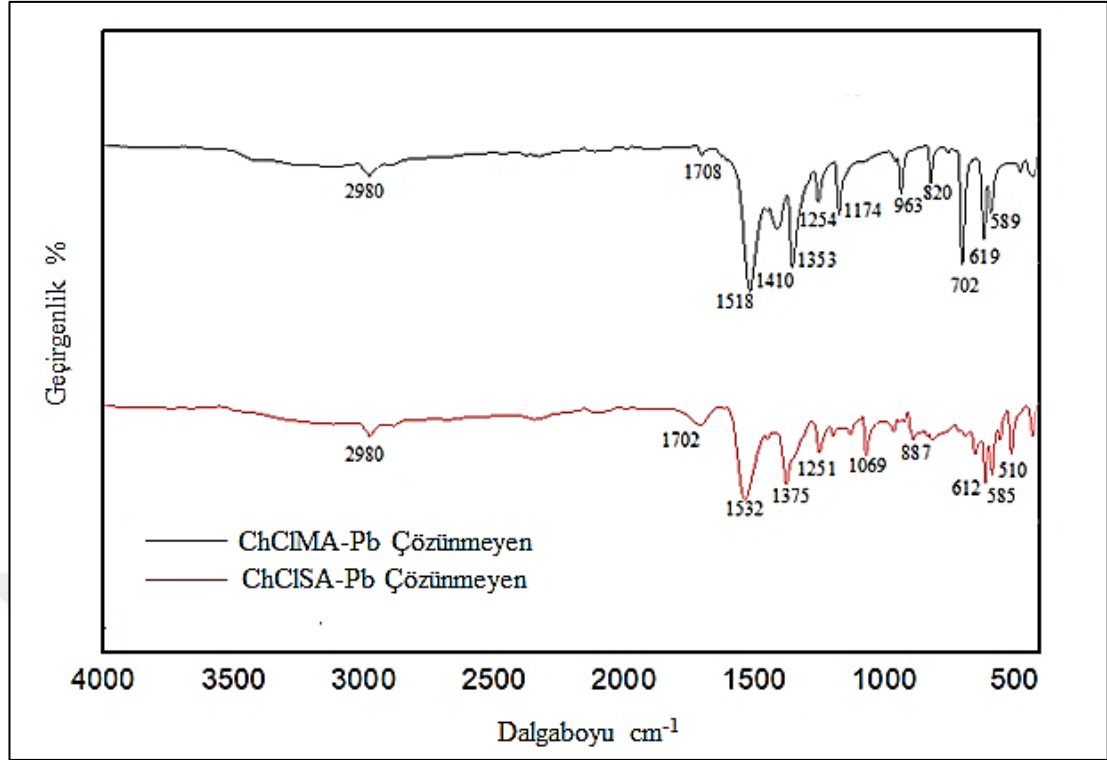
4.5.1 DÖÇ içinde çözünmeyen kurşun bileşiklerinin karakterizasyonu

Son yıllarda araştırma konusu olan kurşun bileşiklerinden direk oksitleme yoluyla PbO eldesi daha sürdürülebilir bir yöntem olarak düşünülmektedir. Bu konu özellikle hurda akülerden kurşun geri kazanım sektöründe yoğun olarak araştırılmaktadır. Araştırmalara yeni bir katkı sağlamak amacıyla çözündürme işleminden arta kalan katı faz XRD, SEM-EDX ve FTIR cihazları ile karakterize edilerek kurşun oksit üretimi araştırılmıştır. Şekil 4.49'da ChCl-MA ve ChCl-SA DÖÇ'lerde çözünmeyen kurşunoksit-klor bileşiklerine ait XRD spektrumları verilmiştir.



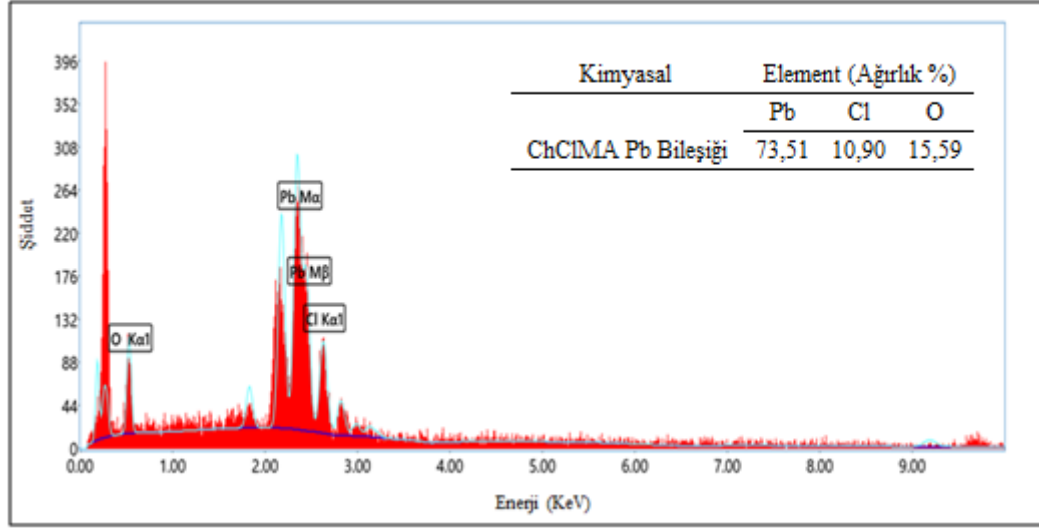
Şekil 4.49 (a) ChCl-MA, (b) ChCl-SA içinde çözünmeyen kurşun bileşikleri XRD analizi

Çözündürme deneyleri ChCl-MA ve ChCl-SA olmak üzere ayrı ayrı çalışılmış ve çözeltiler süzüldüğünde çözünmeyen kısımları filtre yüzeyinden alınarak sıcak su ile yıkanmış ve kurutulan numuneler karakterize edilmişlerdir. Yapılan tüm analizlerde DÖÇ içerisinde kurşun pastanın benzer tepkimeler verdiği ayrıca Şekil 4.50'deki FTIR spektrumları incelendiğinde kurşun bileşiklerinin organik yapılar barındırdığı görülmektedir.

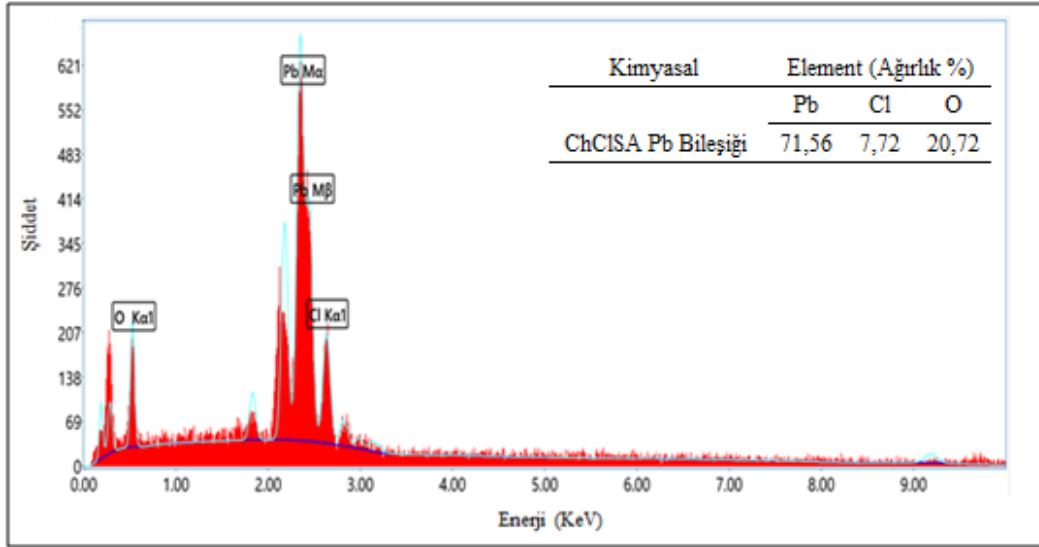


Şekil 4.50 Çözünmeyen kurşun bileşiklerinin FTIR görüntüleri

Kurşunoksit-klor bileşiklerinin içerdiği kurşun, klor ve oksijen miktarının tespiti için EDX yönteminden faydalanılmıştır. Şekil 4.51 ve 4.52’de EDX spektrumları ve % ağırlık cinsinden elementel analizleri verilmiştir.



Şekil 4.51 ChCl-MA içinde çözünmeyen kurşun bileşiği EDX analizi



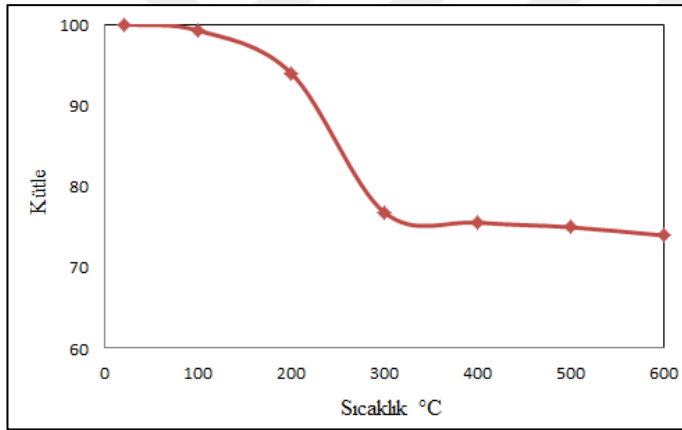
Şekil 4.52 ChCl-SA içinde çözünmeyen kurşun kompleksi EDX analizi

Elde edilen sonuçlara göre kurşun pasta $Pb_3O_2Cl_2$ ve $Pb(OCl_4)_2$ ve $Pb(OCl_4)_2H_2O$ kurşun bileşiklerine dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu analizler göz önüne alınarak klor içeren kurşun bileşikler çeşitli ısı işlemlere tabi tutulmuştur.

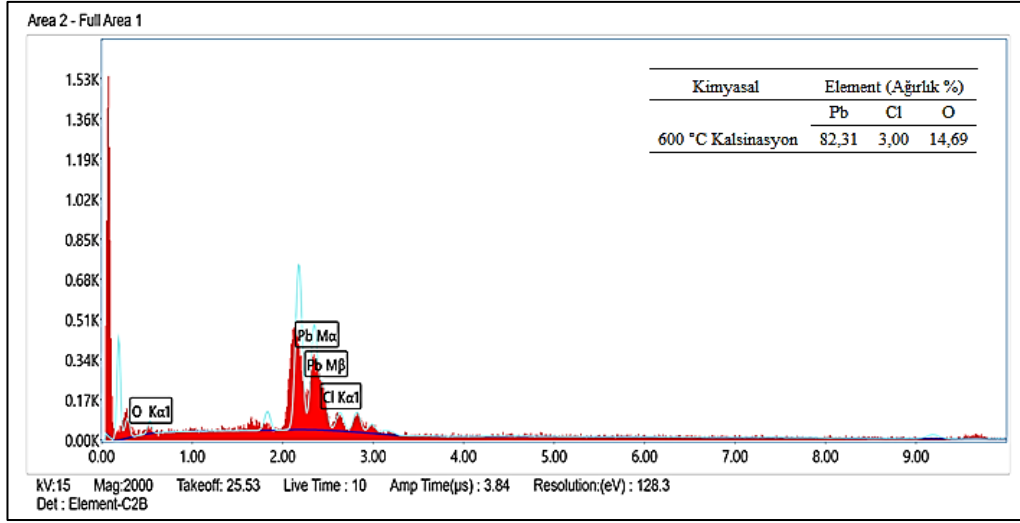
4.5.1 Kalsinasyon denemeleri

Yukarıda verilen analiz verilerine istinaden iki farklı pirometalurjik yöntem üzerine çalışmalar yapılmıştır. İlk çalışmada atmosfer koşullarında kademeli ısıtma işlemi yapılmıştır. Deneyler oda sıcaklığından başlanarak 600 °C'ye kadar ısıtılmış ve kademeli olarak kütle kaybı ölçülmüştür. Elde edilen oksitler FTIR, XRD ve SEM-EDX cihazı ile karakterize edilmiştir.

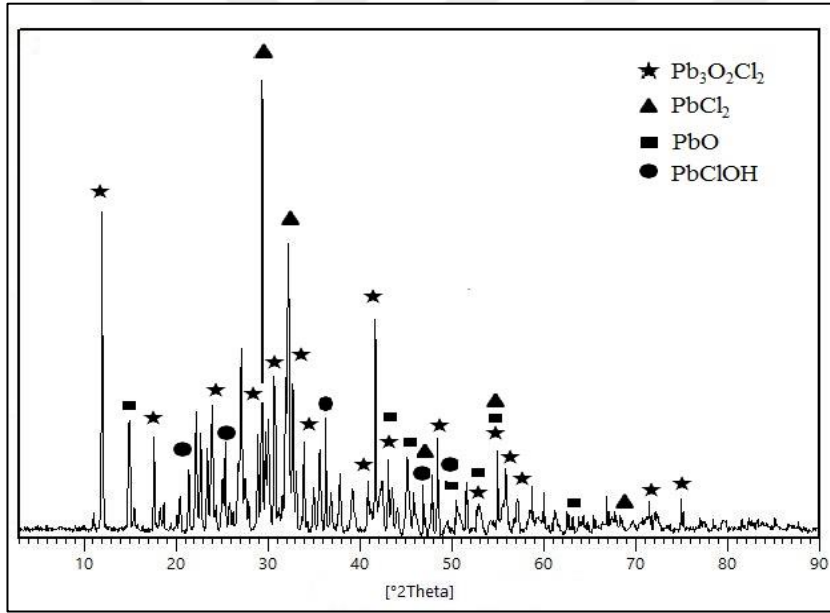
Deneylerdeki kütle kayıpları incelendiğinde kurşun bileşiğinde bulunan organik kalıntıların uzaklaştığı görülmektedir. Kütle kaybı oranı 20-300 °C'de toplam %24,28 300-600 °C'de ise %2,21 olarak bulunmuştur. Şekil 4.53'te kül fırınında yapılan kalsinasyon sonucunda elde edilen kütle kaybı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.53 Kalsinasyon Sıcaklık-Kütle kaybı grafiği



Şekil 4.54 600 °C ısıtıl işlem sonrası elde edilen kurşun bileşiği EDX sonucu

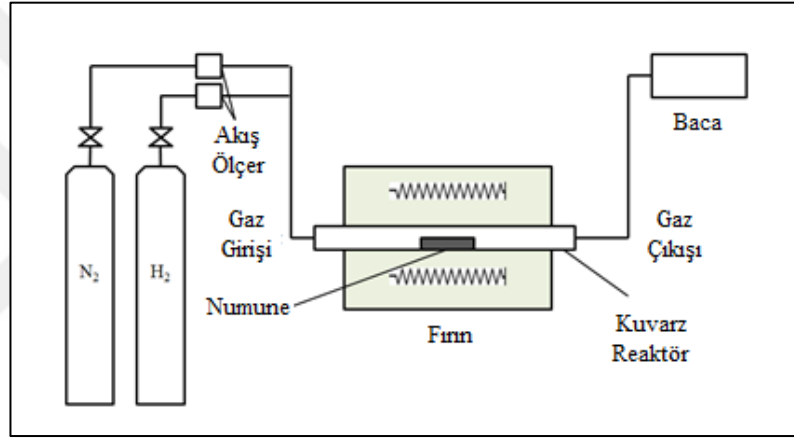


Şekil 4.55 600 °C ısıtıl işlem sonrası elde edilen kurşun bileşiği XRD sonucu

XRD spektrumları incelendiğinde PbO 'nun yanısıra $PbCl_2$, $PbClOH$ oluşumları gözlenmiştir. EDX analizi ise katı fazda yaklaşık %9,3 oranında bulunan klorun %3'e düştüğünü göstermektedir. Bu iki analiz verisine dayanarak uygulanan bu yöntemin düşük sıcaklıklarda ve hava atmosferinde istenilen kurşun oksit dönüşümünü vermediği gözlenmiştir. Daha yüksek sıcaklık veya indirgeyici katkı maddeleri ile oksit ve kurşun dönüşümü gerçekleştirilebilir (Sönmez 2006).

4.5.2 Klor giderme

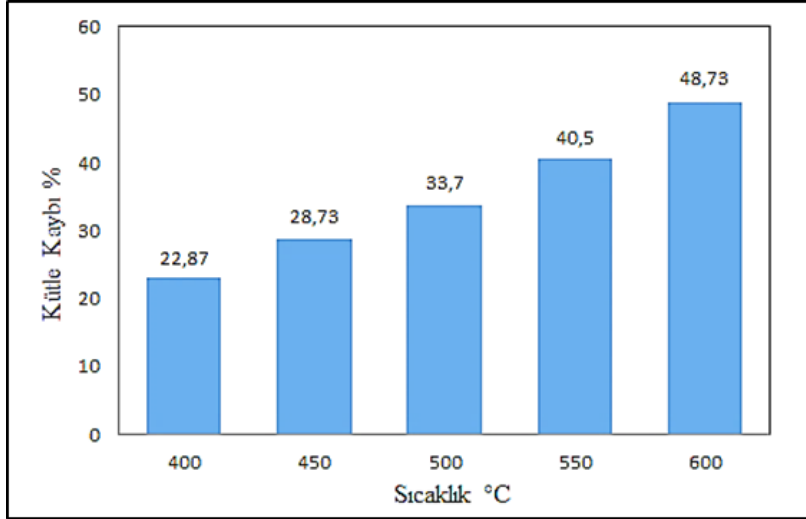
İkinci çalışma ise özel tasarıma sahip gaz beslemesi yapılabilen ısı kontrollü fırın sisteminde kurşun bileşiği üzerinden N_2-H_2 karışımı geçirilerek PbO eldesi çalışılmıştır. Çalışma sıcaklıkları 400-450-500-550-600 °C olarak seçilmiş ve sırasıyla 270-30 ml.dak⁻¹ N_2-H_2 gaz karışımı verilmiştir. Sisteme sabit debide verilen H_2 gazı ile kurşun bileşiğinde bulunan klorun hidrojen ile indirgenme reaksiyonu sonucunda PbO elde edilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan reaktör ve genel sistem şeması Şekil 4.56'da sunulmuştur.



Şekil 4.56 Klor indirgeme deney düzeneği şematik gösterimi

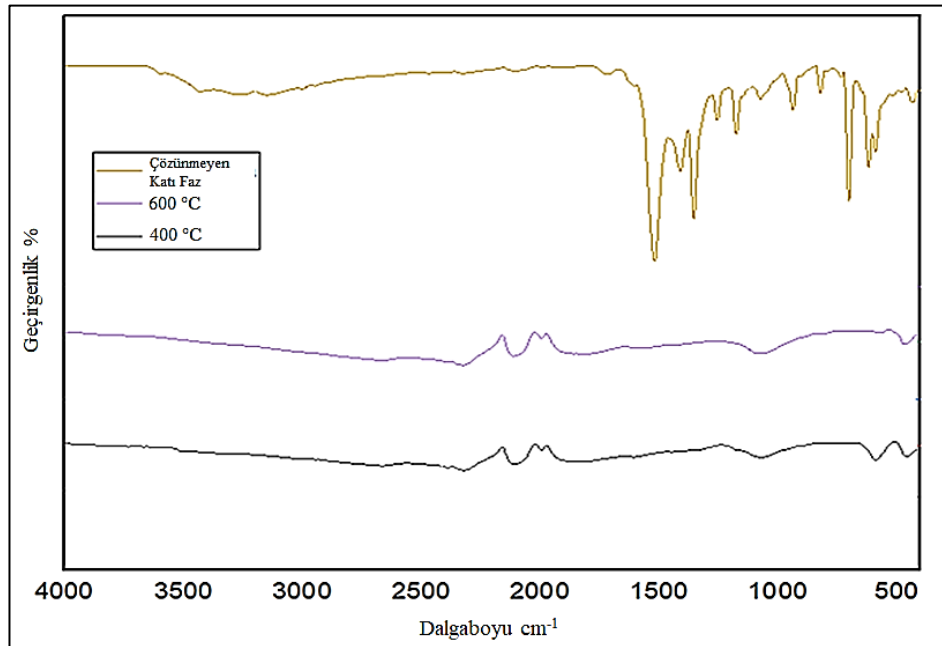
Kurşun bileşiklerinin oksitlenmesi genel olarak ısı ve ortamdaki oksijen etkisi ile olmaktadır. Bu nedenle kurşun pastanın çözündürme işlemi sonrasında oluşan kurşun içeren katı fazdan kloru uzaklaştırarak PbO eldesi araştırılmıştır. Deneyler sırasında ortam sıcaklığının artması kurşun bileşiğinin yapısında meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. Sıcaklık artışının kütle kaybı ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir.

400 ve 600 °C'de elde edilen oksitlerin FTIR spektrumlarında 620-580 cm⁻¹ dalga boyunlarındaki piklerin kaybolduğu görülmüştür. İlgili piklerin hem çözünmeyen katı fazda hem de deney sonrası elde edilen oksitlerin analizinde olduğu görülmektedir. Bu piklerin kloru ait olduğu ve çözünmeyen katı fazın organik bileşenleri de yapısında barındırdığı görülmektedir.

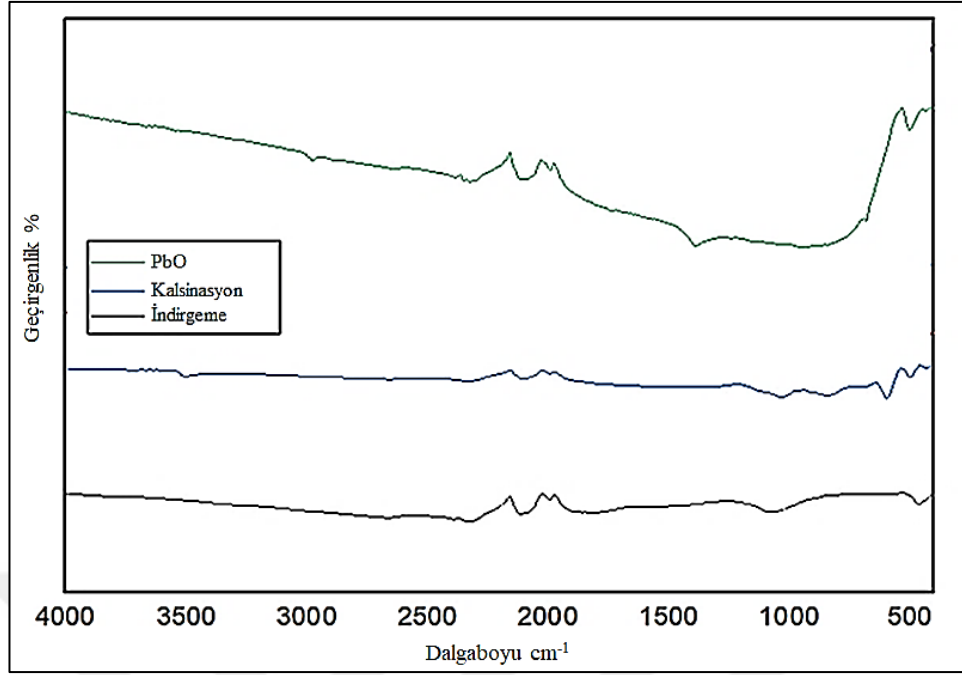


Şekil 4.57 Klor uzaklaştırma deneyleri kütle kaybı-sıcaklık grafiği

400 °C’de elde edilen oksitin Şekil 4.58’de gösterilen FTIR spektrumları incelendiğinde 600 cm^{-1} dalga boyuna karşılık gelen pikin Pb-Cl bağına ait olduğu ve 600 °C de ki deneylerde ilgili pikin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca Cl’nin ortamdan uzaklaşmasının sadece sıcaklıkla ilişkili olmadığı da anlaşılmıştır. Hava atmosferinde yapılan kalsinasyon deneylerinde aynı pikin Şekil 4.57’de de görüleceği üzere kaybolmadığı tespit edilmiştir.

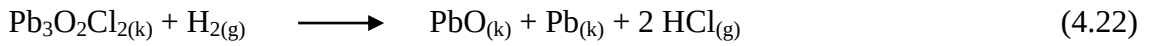


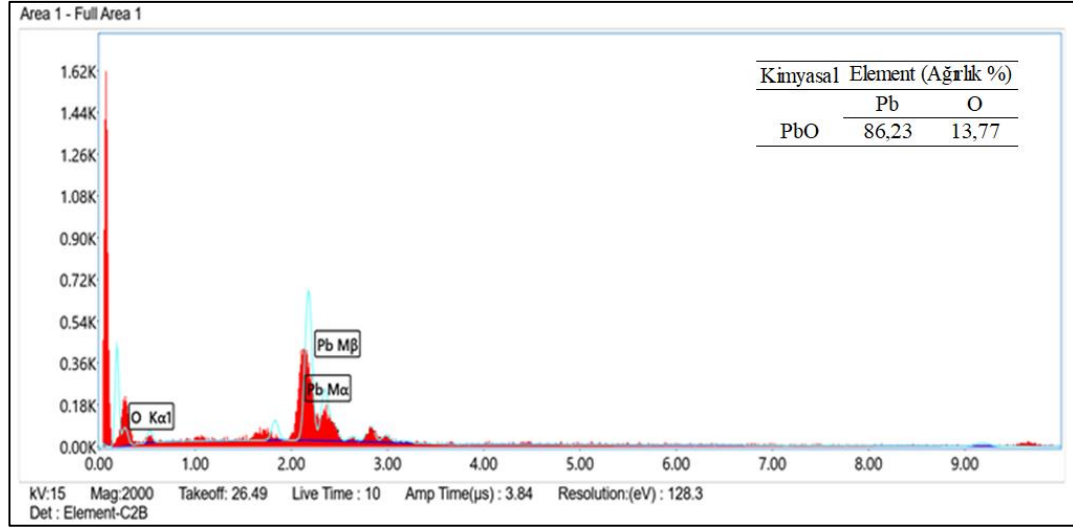
Şekil 4.58 Klor indirgeme öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.



Şekil 4.59 Klor uzaklaştırma ve kalsinasyonda elde edilen oksitlerin saf PbO ile kıyaslanması

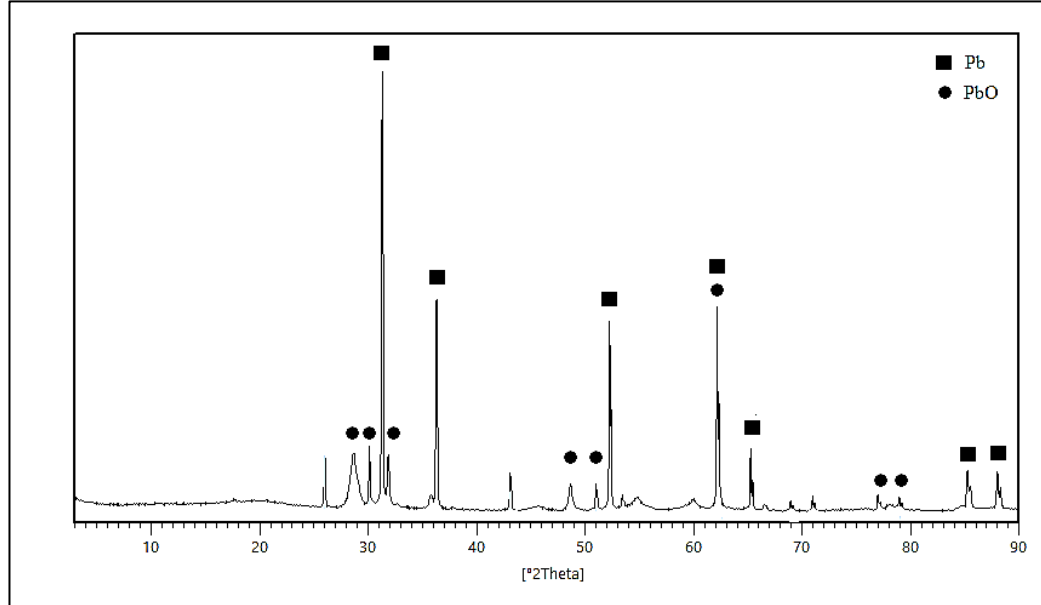
Deney sistemine beslenen N_2-H_2 gaz karışımında bulunan hidrojenin kurşun bileşiğindeki Cl ile tepkimeye girdiği ve bu tepkimelerin aşağıdaki gibi olabileceği düşünülmektedir. Baca gazları analiz edilemediği için kesin tepkime mekanizması kesin olarak açıklanamamaktadır. Ancak oksitin XRD analizinde elde edilen spektrumlar kimyasal yapının PbO ve metalik Pb 'den oluştuğunu, SEM-EDX spektrumunda (Şekil 4.60) kurşun oksitte Cl'nin ortamdan uzaklaştığı ve ayrıca % 92,94 oranında kurşun varlığı görülmüştür. Dolayısıyla yapılan karakterizasyonlar Eşitlik 4.16 ve 4.17'de verilen tepkime mekanizmasının gerçekleşme olasılığını desteklemektedir.





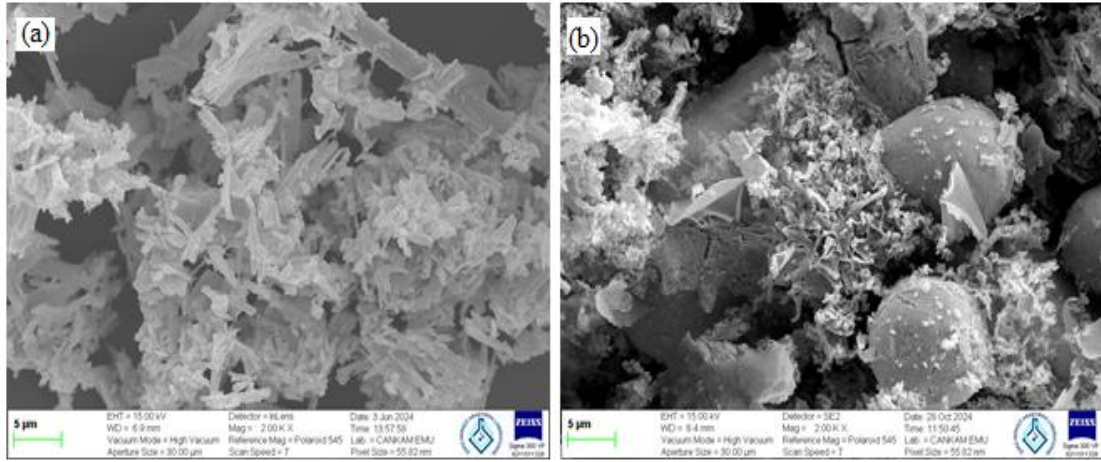
Şekil 4.60 Klor uzaklaştırma sonrası oluşan kurşun oksitin EDX spektrumları

Şekil 4.61 'deki XRD analizinde elde edilen kurşun oksitin, reaksiyon süresinin ve sıcaklığın artırılmasıyla metalik kurşuna indirgenebileceği düşünülmektedir. Hidrojen gazı ile kurşun oksitten kurşun eldesi konusunda yapılan bir çalışmada 800 °C sıcaklık ve 2 saat işlem süreci sonunda kurşun eldesinin mümkün olduğu bildirilmiştir (Rukini *et al.* 2023).



Şekil 4.61 Klor uzaklaştırma sonrası oluşan kurşun oksitin XRD spektrumları

Bu çalışmada, hidrojen gazı ve sıcaklık etkisiyle elde edilen kurşun oksitlerin karakterizasyonu için SEM kullanılmıştır. Ortam sıcaklığı, gözenekli ve kristal yapının, aglomere olmasına ve daha büyük parçacıkların oluşmasına neden olmaktadır (Yang *et al.* 2014). Endüstriyel kurşun oksit morfolojisi iki farklı dağılım ile karakterize edilmektedir, yüzeyde düşük mikron boyutlarına sahip ince parçacıklar ve iç kısımlarda ise birkaç mikron büyüklüğe sahip küresel metalik kurşun aglomerleri içermektedir (Fusillo *et al.* 2018, Pavlov, 2011). Şekil 4.62’de gösterildiği üzere elde edilen oksit içerisinde kurşun damlacıklarının olduğu ve üzerinde daha küçük boyutlarda oksit kristallerinin bulunduğu görülmektedir. Boyut analizi yapıldığında oksit kristallerinin 0,3-4 μm arasında değişen boyutlara sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca XRD spektrumları da elde edilen oksit içerisinde metalik kurşun oluşumunu desteklemektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar ışığında hidrojen gazı akışı ile üretilen kurşun oksitler akü üretiminde kullanılabilir yapıda olduğu tespit edilmiştir (Fusillo *et al.* 2018, Yang *et al.* 2014).



Şekil 4.62 SEM görüntüleri (a) çözünmeyen katı faz, (b) elde edilen kurşun oksit

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hurda kurşun asit akülerin geri kazanılması süreçlerinde, önceki bölümlerde detaylı olarak anlatıldığı üzere kurşun pastanın geri kazanılması büyük önem arz etmektedir. Kurşun pasta, kimyasal yapı olarak sülfat ve oksit karışımı olması nedeniyle çeşitli indirgeyici katkılar ile ergitme (izabe) süreçleri sonucunda metal hale gelmektedir. Ergitme süreçlerinde oluşan tepkimeler nedeniyle kurşun sülfat, SO_x, indirgeyici katkılar ise kurşun oksit, CO₂ ve CO gazları şeklinde emisyonlara neden olmaktadır. Ayrıca ergitme işlemleri sonrasında katı olarak çıkan cüruflar ve matlar da bertaraf edilmesi gereken atıklardır. Geri kazanım süreçlerinin çıktısı olan emisyon ve katı atıklar çevre ve insan sağlığına zarar vermektedir. Tüm bu sebepler ile kurşun geri kazanım süreçleri mevcut endüstriyel uygulamalar açısından ele alındığında en kirli kazanım yöntemleri arasındadır. Ekonomik ve çevresel zararları en aza indirmek için geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi önem arz etmektedir.

Tez çalışmasında DÖÇ'ler ile kurşunun elektroliz yöntemiyle geri kazanılması ve çözünmeyen kurşun bileşiklerinden kurşun oksit üretimi konuları çalışılmıştır.

Hurda akü geri kazanım süreçlerinin geliştirilmesi için çalışan araştırmacılar öncelikle kurşun pastanın kükürtünün uzaklaştırılması, düşük enerji tüketimi, daha çevre dostu uygulamalar üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu konuda en yaygın kullanılan yöntem alkali metallerin karbonatları ile kurşun pastanın hidrometalurjik olarak çözündürülmesidir.

Kükürt giderme deneylerinde alkali metal karbonat bileşiklerinden tedariği daha kolay ve ekonomik olan sodyum karbonat kullanılmıştır. PbCO₃/ Na₂CO₃ mol oranı 1:1,1 ve çözeltinin katı-sıvı oranının 1:5 olduğu deney setinin kükürt giderme oranı %96,55 olarak bulunmuştur. Bu oran, literatürdeki benzer yöntemlerin sonuçları ile uyumludur.

DÖÇ'ler hazırlanırken basit ve çevre dostu bir yöntem olan karıştırma yöntemi tercih edilmiştir. Kolinklorür ile karboksilik asit olan malonik asit ve sitrik asit ayrı ayrı çözeltiler haline hazırlanmıştır. FTIR ile DÖÇ'lerin bağ yapıları incelenmiş ve TGA ile

de termal davranışları incelenerek literatür karşılaştırılması yapılmıştır. Endüstriyel uygulama açısından, uygun HBA'larla güçlü hidrojen bağı ağırları oluşturmak için uygun HBD'leri seçerek büyük kararlılığa sahip DÖÇ'ler hazırlanabilir. Özellikle DÖÇ'lerin belirli bir süre boyunca belirli bir yüksek sıcaklığa dayanması gereken endüstriyel uygulamalar için uzun vadeli termal kararlılığının araştırılması gerekmektedir.

DÖÇ'lerin viskozite ve iletkenliklerinin sıcaklık ile ilişkili olmaları nedeniyle Arrhenius denkleminde uydukları bilinmektedir. ChCl-MA ve ChCl-SA farklı sıcaklıklarda iletkenlik verilerinden yararlanılarak sırasıyla 24,21-42,93 kJ.mol⁻¹ aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Çalışmadaki bulgular, DÖÇ'lerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklık, viskozite ve moleküler yapı gibi parametrelerle doğrudan ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır. Sıcaklık artışı, viskoziteyi düşürerek iyonik hareketliliği artırmakta ve dolayısıyla iletkenliği iyileştirmektedir. Özellikle ChCl-MA, daha az hidroksil grubu içermesi nedeniyle zayıf hidrojen bağı ağı, düşük viskozite ve yüksek iyon mobilitesi sergileyerek ChCl-SA'ya kıyasla daha yüksek iletkenlik değerleri sunmuştur. Bu durum, fonksiyonel grupların sayısının ve hidrojen bağlarının, DÖÇ'lerin elektrokimyasal performansını belirlemede kritik rol oynadığını kanıtlamaktadır. Sonuç olarak, bu çalışma, düşük viskoziteli ve düşük aktivasyon enerjili DÖÇ'lerin elektrokimyasal uygulamalar için daha uygun olduğunu göstermektedir. Gelecek çalışmalarda, farklı DÖÇ kombinasyonlarının sistematik olarak incelenmesi, iletkenlik-viskozite dengesinin daha da optimize edilmesine olanak sağlayabilir. Bu bulgular, yeşil ve yüksek performanslı çözücülerin geliştirilmesine önemli bir katkı sağlamaktadır.

Kurşun pasta ve kurşun bileşiklerinin (PbCO₃, PbSO₄, PbO, PbO₂) çözünürlükleri ICP cihazı ile araştırılmıştır. Kurşun pastanın çözünme miktarı ChCl-MA çözeltisinde 3.896 mg/kg ChCl-SA 1.480 mg/kg olarak tespit edilmiştir. ChCl-MA çözücüsünün kurşun bileşiklerini çözme kabiliyeti ChCl-SA'ya göre daha yüksektir. Ayrıca kurşun bileşikleri kurşun pasataya nazaran daha düşük çözünürlüğe sahiptir. Çözündürme deneylerinde kurşun pasta ve diğer kurşun bileşiklerinin benzer çözünme davranışı sergilediği görülmüştür. Bu da çözünme aşamasında benzer kurşun türlerinin farklı kurşun bileşiklerinden oluştuğu anlamına gelmektedir. Ancak bu çözünme süreci

karmaşık bir yapıda olabilir ve gelecekte bu türlerin oluşumlarını tam anlamıyla anlamak için daha fazla deney yapmak gerekmektedir.

Elektroliz deneylerinde 2^3 tam faktöriyel deney tasarımı kullanılmıştır. Her bir DÖÇ için ayrı ayrı iki tekrarlı toplamda 16 deney yapılmıştır. Deneylerdeki katodik akım verimi ve spesifik enerji ihtiyacı gibi hesaplamalarda Faraday yasasından yararlanılmıştır.

ChCl-MA çözeltisinin elektroliz deneylerinde ortalama olarak en yüksek katodik akım verimi %75,19 ile 60 °C sıcaklık 3M ChCl-MA konsantrasyon ve 50 A/m² akım yoğunluğunda ulaşılmıştır. 1 ton kurşun üretmek için gereken spesifik enerji miktarı 781,5 kWh olarak bulunmuştur. Tam faktöriyel deney tasarımı ile elektroliz deney hücresine etki eden parametreler incelenmiştir. Katodik akım verimi üzerinde, sıcaklık, konsantrasyon ve akım şiddeti tek başlarına etkili iken ikili etki bakımından konsantrasyon*akım üçlü etkide ise tüm parametrelerin etkili olduğu tespit edilmiştir. Minitab programı üzerinden yapılan bu analizlere R^2 değerinin 98,01 olarak hesaplanması uygulanan modelin sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermektedir.

ChCl-SA deney setinde en yüksek katodik verim ortalama %38,76 ile 60 °C sıcaklık 0,5M ChCl-SA konsantrasyon ve 50 A/m² akım yoğunluğunda ulaşılmış 1 ton kurşun üretmek için gereken enerji miktarı 1.625 kWh olarak bulunmuştur. Katodik akım verimine akım ve sıcaklık etki eden faktörlerdir. İkili etkilerde konsantrasyon*akım ve sıcaklık*akım etkili iken konsantrasyon*sıcaklık*akım üçlü etkisine baktığımızda etkisiz olduğu tespit edilmiştir. Modelin yeterliliği R^2 97,36 ile sonuçların model ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Kurşun pastanın çözündürülmesi ve elektroliz işlemlerinde kullanılan DÖÇ'lerin tekrar kullanım potansiyeli araştırılmıştır. İlk elektroliz deneylerinde, (ChCl-MA) ve (ChCl-SA) çözeltileri sırasıyla %93,87 ve %75,14 verimle sonuçlanmıştır. Ancak, aynı çözeltilerin yeniden kullanıldığı ikinci elektroliz işlemlerinde verimlerin %54,16 ChCl-MA ve %56,6 ChCl-SA seviyelerine düştüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen bulgular, DÖÇ'lerin kimyasal bozunmaya uğramadan elektroliz süreçlerinde tekrar

kullanılabileceğini düşündürmektedir. Kesin bir sonuca varabilmek için, elektroliz sonrasında çözeltilerin stabilitesi ve kimyasal yapılarının detaylı incelenmesine ihtiyaç vardır. Elektroliz deneylerinde katotta biriken kurşunların saflığı >%99,8 olarak bulunmuştur.

Döngüsel voltametri tekniği ile yapılan ölçümlerde ChCl-MA ve ChCl-SA çözeltilerinin tersinmez ve difüzyon kontrollü bir tepkime mekanizması verdiği tespit edilmiştir. Sırasıyla difüzyon katsayıları ChCl-MA ve ChCl-SA için $1,007 \cdot 10^{-7}$ ve $1,452 \cdot 10^{-7}$ cm²/s olarak bulunmuştur. Elde edilen difüzyon katsayılarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

DÖÇ'ler içerisinde çözünmeyen kurşun bileşikler analizi edilerek kurşun-klor komplekslerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Çözünmeyen katı faz içerisindeki klorun uzaklaştırılması için tasarlanan hidrojen gaz akış sistemi ile ergitme işlemine gerek kalmadan PbO eldesi gerçekleştirilmiştir. XRD ve SEM-EDX analizleri elde edilen kurşun oksit kurşun asit akü üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir. Bu yöntem daha öne denenmemiş bir yöntem olarak literatüre kazandırılmıştır. Bu kurşun oksit üretim yöntemi ile elde edilecek oksitlerin, akü üretiminde kullanımı, üretim süreç tasarımı ve maliyet değerlendirmesi gibi ek çalışmalara ihtiyacı vardır.

Yapılan bu çalışma, DÖÇ'ler kullanılarak gerçekleştirilen kurşun geri kazanım süreçlerinin, çevresel ve ekonomik sürdürülebilirlik açısından umut vaat eden bir alternatif olduğunu ortaya koymuştur. Ancak, bu yöntemin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin değerlendirilebilmesi için ölçeklenebilirlik, ekonomik fizibilite gibi parametrelerin detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. Ayrıca, mevcut geri dönüşüm teknolojileriyle kapsamlı bir karşılaştırma yapılması, bu yöntemin avantaj ve dezavantajlarının net bir şekilde anlaşılmasına olanak sağlayacaktır. Elde edilen bulgular, alternatif geri dönüşüm teknolojilerinin endüstriyel uygulanabilirliğinin araştırılması açısından önemli bir katkı sunmakta ve gelecekteki çalışmalar için temel oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. and Tambyrajah, V. 2004. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids. *J American Chem Soc*, 126:9142.
- Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K. and Shikotra, P. 2005. Selective Extraction of Metals from Mixed Oxide Matrixes Using Choline-Based Ionic Liquids. *Inorg. Chem.*, 44, 6497–6499.
- Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D., McKenzie, K. J. and Obi, S. U. 2006. “Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride”, *Chem Eng* 51:1280-1282,
- Agrawal, A., Sahu, K. K. and Pandey, B. D. 2004. Recent trends and current practices for secondary processing of zinc and lead. Part I: lead recovery from secondary sources. *Waste Manag. Res.* 2004; 22:240-7.
- Aküder, 2024. Web sitesi. <https://akuder.org.tr/anasayfa>. Erişim Tarihi: 12.04.2025
- Ahmed, F. 1996. The Battery Recycling Loop: A European Perspective, *Journal of Power Sources*, 59, 107-111.
- Andrews, D., Raychaudhuri, A. and Frias, C. 2000. Environmentally Sound Technologies for Recycling Secondary Lead, *Journal of Power Sources*, 88, 124-129.
- Antony J. 2014. *Design of Experiments for Engineers and Scientists*, Second Edition. Elsevier.
- Aragon-Tobar, C.F., Endara, D. and de la Torre, E. 2024. Dissolution of Metals (Cu, Fe, Pb, and Zn) from Different Metal-Bearing Species (Sulfides, Oxides, and Sulfates) Using Three Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. *Molecules* 29, 290.
- Atkins, P. and Ve De Paula, J. 2006. *Physical Chemistry*. Oxford University Press
- Ballantyne, A. D., Hallett, J. P., Riley, D. J., Shah, N. and Payne, D. J. 2018 Lead acid battery recycling for the twenty-first century. *R. Soc. open sci.* 5: 171368.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley.

- Basel Convention, 2003. Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Waste Lead-acid Batteries, Basel Convention series/SBC No. 2003/9
- Blanpain, B., Arnout, S., Chintinne, M. and Swinbourne, D. R. 2014. Lead Recycling In Handbook Of Recycling State-Of-The-Art For Practitioners, Analysts, And Scientists Ernst Worrell and Markus A. Reuter Elsevier pp. 95-111.
- Bockris, J. O'M. and Reddy, A. K. N. 2000. Modern Electrochemistry. Springer.
- Bro, P. and Levy, S. C. 1994. Batteries And Environment Studies in Environmental Science Volume 59, 1994, Pages 131-162
- Cao, X., Wang, H., Liu, T., Shi, Y. and Xue, X. 2023. Electrodeposition of Bi from Choline Chloride-Malonic Acid Deep Eutectic Solvent. Materials 2023,16, 415.
- Cambridge Üniversitesi, 2025. https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_lead_acid.php Erişim tarihi: 25.03.2025
- Chen, W., Xue, Z., Wang, J., Jiang, J., Zhao, X. and Mu, T. 2018. Investigation on the Thermal Stability of Deep Eutectic Solvents. Acta Phys. -Chim. Sin. 2018, 34 (8), 904–911.
- Chen, A. A. and Dreisinger, D. B. 1994. The Ferric Fluosilicate Leaching of Lead Concentrates: Part I. Kinetic Studies, Metallurgical and Materials Transactions B. 25 (1994) 474-480.
- Chen, F., Yang, B., Zhang, W., Ma, J., Lv, J. and Yang, Y. 2017. Enhanced recycling network for spent e-bicycle batteries: a case study in Xuzhou, China. Waste Manag. 60,660–665.
- Cole, E. R., Lee, A. Y. and Paulson, D. L. 1985. Update on Recovering Lead from Scrap Batteries, Journal of Metals, 37, 79-83
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2016. Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Sektörel Atık Kılavuzları, Atık Akü Geri Kazanımı
- Davidson, A. J., Binks, S. P. and Gediga, J. 2016. Lead industry life cycle studies: environmental impact and lifecycle assessment of lead battery and architectural sheet production. Int. J. Life Cycle Assess.
- De Viguerie, L., Sole, V. A. and Walter, P. 2009. Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings" Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395: 2015-2020.

- Delgado-Mellado, N., Larriba, M., Navarro, P., Rigual, V., Ayuso, M., García, J. and Rodríguez, F. 2018. Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis *Journal of Molecular Liquids* 260 (2018) 37–43.
- Deng, X., Liu, W., Zhang, D., Chen, L. Z. and Yang, T. 2020. Hydrothermal desulfurization of spent lead paste based on comproportionation reaction, *Separation and Purification Technology* S1383-5866(20)32588-0.
- Denuault, G. and Kucernak, A. R. J. 1996. Determination of diffusion coefficients using cyclic voltammetry at microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 406(1-2), 1-10.
- Díaz, G. and Andrews, D. 1996. Placid – A Clean Process for Recycling Lead from Batteries, *JOM – Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 48, 29-31.
- Díaz, G., Martín, D., Frías, C. and Sánchez, F. 2001. Emerging applications of ZINCEX and PLACID technologies. *Journal of Metals*, 53, 30–31.
- Fan, Y., Liu, Y., Niu, L., Pan, X., Zhang, W. and Zhang, T. 2019. Preparation of Metal Lead from Waste Lead Paste by Direct Electrochemical Reduction in $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ Solution *Int J Electrochem Sci* 12(8):6966–6979.
- Florindo, C., Oliveira, F. S., Rebelo, L. P. N., Fernandes, A. M. and Marrucho I. M. 2014. Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014, 2, 2416–2425
- Frías, C., García, M.A. and Díaz, G. 2000. New clean technologies to improve lead-acid batteries recycling. In: *Proceedings of the Lead–Zinc’2000 Symposium*, pp. 791–800, TMS, Pittsburgh.
- Fusillo, G., Rosestolato, D., Scura, F., Cattarin, S., Mattarozzi, L., Guerriero, P. Gambirasi, A., Brianese, N., Staiti, P., Guerriero, R. and La Sala, G. 2018. Lead paste recycling based on conversion into battery grade oxides. Electrochemical tests and industrial production of new batteries *Journal of Power Sources* 381 (2018) 127–135.
- Garche, J., Karden, E., Moseley, P. T. and Rand, D. A. J. 2017. *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*, Elsevier, Amsterdam, 2017. p. 485.

- Geng, X., Ru, J., Hua, Y. and Zhang, W. 2022. The Recovery of Lead from Spent Lead Acid Battery Paste by Electrodeposition in Deep Eutectic Solvent. *Journal of Sustainable Metallurgy* (2022) 8:1257-1268.
- Ginatta, M. V. 1984. Method for the Electrolytic Production of Lead, United States Patent, Patent No: 4451340 dated 29.05.1984.
- Guerriero, R. and La Sala, G. EP 1 728 764 B1 2013.
- Gupta, C. K. 2003. *Chemical Metallurgy Principles and Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 824 sayfa, Weinheim
- Gülsoy, S. K., ve Pekgözlü, A. K., 2021. *Derin Ötektik Çözücüler Ve Delignifikasyon Uygulamaları. Ziraat Orman ve Su Ürünlerinde Araştırma ve Değerlendirmeler Cilt 2 Gece Kitaplığı Yayınları* 23. sayfa Ankara
- Güzey, G. 2009. *Elektrometalurjik Yöntemle Metalik Bakır Ve Bakır-Kalay Alaşım Tozlarının Üretimi Ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu*. Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi 107 sayfa, İstanbul.
- ILZSG, 2024 Web sitesi. <https://www.ilzsg.org/> Erişim tarihi 23.12.2024
- Ju, D., Bao, Y., Jiang, L., Li, Y. and Chen, C. 2025. Physicochemical Properties of a Pressurized Deep Eutectic Solvent and Its Application in Extraction Metallurgy. *Metals* 2025, 15,350.
- Khalafi, L. and Rafiee, M. 2017. Cyclic Voltammetry. In *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, 1st ed.; Wang, Z., Ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2017; pp. 3437–3478, ISBN 978-1-118-46858-6.
- Kim, H., Kim, J. S., Ahn, J. H., Lee, S. B. and Seong, K. U. KR100406392B1. 2004.
- Kumar, R. V., Sonmez, S. and Kotzeva, V. P. 2007. Lead recycling, PCT filed on 6 Nov 2007; PCT/GB2007/004222; EU 07824458.9; RU 2009117620; US 12/513707; CN 200780041628.4; IN 2216/KOLNP/2009.
- Kumar, R. V. 2017 A low-cost green technology for recovering lead paste and lead-alloy grid materials for spent lead acid batteries, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 126:1-2, 89-93,
- Kunicky, Z. 2013. Hydrometallurgical Treatment of Flue Dust from Lead Blast Furnace, Especially for Chlorine and Thallium Removal. Presented at the Meeting of the GDMB Lead Experts Committee, Aachen, Germany, May 15-17.

- Kurzweil, P. 2010. Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 4424–4434
- LAubertova, M., Piroskova, J. and Dociova, S. 2017. The technology of lead production from waste, In: *World of Metallurgy - ERZMETALL* · January 2017
- Lee, H. Y. 2009. Preparation of basic lead carbonate from lead dust by hydrometallurgical processes. *Hydrometallurgy* 96, 103–107.
- Liao, Y., Chen, P. and Sun, I. 2016. Electrochemical study and recovery of Pb using 1:2 choline chloride/ urea deep eutectic solvent: A variety of Pb species, PbSO₄, PbO₂, and PbO exhibits the analogous thermodynamic behavior, *Electrochimica Acta* 214 (2016) 265–275
- Lyakov, N. K., Atanasova, D. A., Vassilev, V. S. and Haralampiev, G. A., 2007. Desulphurization of damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide, *Journal of Power Sources* 171. 960–965.
- Maccagni, M. 2014. New Approaches on Non-Ferrous Metals Electrolysis. In *The Italian Association of Chemical Engineering. Chemical Engineering Transactions* Vol. 41, 2014.
- Marchel, M., Cieśliński, H. and Boczkaj, G, 2022. Thermal Instability of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents and Its Influence on Their Toxicity Important Limitations of DESs as Sustainable Materials *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61, 11288–11300
- Martín, M. I., García-Díaz, I. and Lopez, F.A. 2023. Properties and perspective of using deep eutectic solvents for hydrometallurgy metal recovery. *Minerals Engineering* 203 (2023) 108306
- McNicol, B. D. and Rand, D. A. J. 1984. *Power Sources For Electric Vehicles*, Studies In Electrical and Electronic Engineering V. 11, Elsevier.
- Migliorati, V. Sessa, F. D'Angelo P. 2019. Deep eutectic solvents: A structural point of view on the role of the cation. In *Chemical Physics Letters* 737 100001.
- Montgomery, D. C. 2012. *Design and Analysis of Experiments*, 9th edition, John Wiley & Sons.
- Moore, J. J. 1990. *Chemical Metallurgy* 2nd edition. Butterworth & Co, 443 sayfa, UK.

- Morcali, M. H. 2020. A Green Recycling Process for Lead Refining Waste in Chemistry Select European Chemical Societies Publishing 5, 7183 –7189
- Olper, I. M. and Asano B., 1989. Improved technology in secondary lead processing ENGITEC lead acid battery recycling system In Proceedings of the International Symposium On Primary and Secondary Lead Processing, Halifax, Nova Scotia, August 20-24, 1989, pp 119-132.
- Olper, M. and Milanese, N. 1996 CX-EWS: a New Process for the Electrochemical Treatment of the Spent Lead Acid Batteries by Obtaining Electrolytic Lead and Elemental Sulphur. Deutsche Rohstoff und Metalltage; September 26th/27th, 1996; Regensburg, Federal Republic of Germany
- Olper, M. 1991. CX-EW Process: a Comprehensive Recovery System for Lead-Acid Batteries, Recycling Lead and Zinc: the Challenge of the 1990s, Rome, Italy, June 11th/13th. pp 79-90.
- Olper, M. and Maccagni, M. 2009. The secondary Pb challenge the Engitec approach. Proceedings of European Metallurgical Conference, 441.
- Ouyang, Z., Liu, S., Hu, Y. and Ye, L. 2019. Clean Recycling Process for Lead Oxide Preparation from Spent Lead–Acid Battery Pastes Using Tartaric Acid–Sodium Tartrate as a Transforming Agent JOM, Vol. 71, No. 12
- Öztürk, İ., Timur, H., ve Koşkan, U. 2005. Atıksu Arıtımının Esasları, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, İstanbul.
- Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L. and Duarte, A. R. C. 2014. Natural deep eutectic solvents - Solvents for the 21st century, ACS Sustain. Chem. Eng. 2 (5) (2014) 1063–1071.
- Pan, J., Sun, Y., Li, W., Knight, J. and Manthiram A., 2013. A green lead hydrometallurgical process based on a hydrogen-lead oxide fuel cell, In Nature Communications 4:2178
- Pateli, I. M., Thompson, D., Alabdullah, S. S. M., Abbott, A. P., Jenkin, G. R. T. and Hartley, J. M. 2020. The effect of pH and hydrogen bond donor on the dissolution of metal oxides in deep eutectic solvents. Green Chem., 22, 5476–5486.
- Pavlov, D. 2011. Lead-acid batteries: science and technology. Amsterdam: Elsevier, Chapter 1, 3-6.

- Plotka-Wasyłka, P., Guardia, M., Andruch, V. and Vilkova, M. 2020. Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences. *Microchemical Journal* 159 (2020) 105539
- Prengaman, R. D., 1995. Recovering Lead from Batteries, *JOM – Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 47, 31-33.
- Prengaman, R. D. and Mirza, A. H. 2017. Recycling concepts for Lead acid batteries *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles 2017*, pp 575-598
- Queneau, P. B., Leiby, R. and Robinson, R., 2015. Recycling Lead and Zinc in the United States, In *World of Metallurgy – ERZMETALL* 68 (2015). May 2015
- Ramus, K. and Hawkins, P. 1993. Lead/acid battery recycling and the new Isasmelt Process. *Journal of Power Sources*, 42 (1993) 299-313
- Rand, D. A. J., Moseley, P. T., Garche, J. and Parker, C. D., 2004. *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*. Elsevier Inc., Amsterdam, pp. 491.
- Reynolds, R. M., Hudson, P. E., Hudson, E. K. and Olper, M., 1990. Advances in Lead-Acid Battery Recycling: Engitec's Automated CX Breaker System, in *Lead-Zinc'90, Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, sponsored by the TMS Lead, Zinc, and Tin Committee and held during the 119th TMS Annual Meeting, pp. 1001-1022, February 18-21, Eds. Mackey, T. S. and Prengaman, R. D., Anaheim, California.
- Ru, J., Yixin, H., Cunying, X., Jian, L., Yan, L., Ding, W., Zhongren, Z. and Kai, G. 2015. Preparation of porous lead from shape-controlled PbO bulk by in situ electrochemical reduction in ChCl–EG deep eutectic solvent *Appl. Surf. Sci.*
- Ru, J., Hua, Y., Wang, D., Xu, C., Zhang, Q. Li, J. and Li, Y. 2016. Dissolution-electrodeposition pathway and bulk porosity on the impact of in situ reduction of solid PbO in deep eutectic solvent, *Electrochimica Acta* 196 (2016) 56–66.
- Ru, J., Wang, Z., Bu, J., Hua, Y. and Wang, D. 2018. One-Step Electrochemical Preparation of Lead Powders and Sulfur Nanoparticles from Solid Lead Sulfide in Deep Eutectic Solvents without SO₂ Gas *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (10) D482-D487.
- Ruetschi, P., 1978. Review of the Lead-Acid Battery Science and Technology, *J. Power Sources* 2:3.

- Ruetschi, P., 2004. Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries. *J. Power Sources* 127, 33–44.
- Rukini, A., Rhamdhani, M. A., Brooks, G. A. and Van Den Bulck, A. 2023 Lead Recovery From PbO Using Hydrogen as a Reducing Agent. *Metall Mater Trans B* 54, 996–1016.
- Salgado, B., Endara, D., Aragon-Tobar, C.F., de la Torre, E. and Ullauri, L. 2024. Recovery of Residual Lead from Automotive Battery Recycling Slag Using Deep Eutectic Solvents. *Molecules*, 29, 394.
- Salkind, A. J., Cannone, A. G. and Trumbure F. A. 2002. Chapter 23: Lead-Acid Batteries in *Handbook of Batteries*, pp 23.1-23.9 Ed. Linden D. and Reddy T. B. McGraw-Hill Inc., London.
- Salomone, R., Mondello, F., Lanuzza, F. and Micali G, 2005. An Eco-balance of a Recycling Plant for Spent Lead–Acid Batteries. *Environmental Management* Vol. 35, No. 2, pp. 206–219
- Shafie, M. H., Yusof, R. and Gan, C. Y. 2019. Synthesis of Citric Acid Monohydrate-Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents (DES) and Characterization of Their Physicochemical Properties. *J. Mol. Liq.* 288, No. 111081.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., and Nieman, T. A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., (çeviri) Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 850
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. And Crouch, S. R. 2004. *Analitik kimya temel ilkeler*. Sekizinci baskı, 706s., Ankara
- Smith, E. L., Abbott, A. P., and Ryder K. S., 2014. Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications. In *Chemical Reviews American Chemical Society* 114, pp 11060-11082.
- Sonmez M. S. and Kumar, R. V. 2009a. Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂. In *Hydrometallurgy* 95 (2009) 53-60.
- Sonmez, M. S. and Kumar, R. V. 2009b. Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurisation of PbSO₄ by citric acid and sodium citrate solution. In *Hydrometallurgy* 95 (2009) 82-86.

- Sönmez, M., Ş. 2006. Atık Kurşun Asit Akümülatörü Pastasının Değerlendirilmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 173 sayfa, İstanbul.
- Stevenson, M. W. 2004 Recovery and Recycling of Lead Acid Batteries, In: Valve-Regulated Lead-Acid Batteries Rand, D. A. J. Moseley, P. T. Garche, J. Parker C.D. Elsevier, pp 491-511, Netherlands.
- Subramanian, V. R., 1997. Impact of Basel Convention on Secondary-lead Industry in Economics in Transition, Journal of Power Sources, 67, 237-242.
- Sundén, B. 2019. Hydrogen, Batteries and Fuel Cells, In Electrochemistry and Thermodynamics. Elsevier, pp 15-36.
- Şimsek, B. 2014. Hazır Betonun Optimal Karışım Oranlarının Belirlenmesi İçin Birçok Yanıtlı Modelleme ve Eniyileme Uygulaması: Topsis Tabanlı Taguchi Yaklaşımı İle Cevap Yüzey Yöntemi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, 221 sayfa, Ankara.
- Telli, E. 2011. Nikel Çinko Kaplı Grafit Elektrodun Metanol Oksidasyonuna Katalitik Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, 167 sayfa, Adana.
- Thorat, G. M., Jadhav, H. S., Roy, A., Chung, W. and Seo, J. G., 2018. Dual Role of Deep Eutectic Solvent as a Solvent and Template for the Synthesis of Octahedral Cobalt Vanadate for an Oxygen Evolution Reaction, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Vol 6/Issue 12.
- TS EN 13086 Kurşun Ve Kurşun Alaşımları – Kurşun Oksitler.
- TS ISO 11441 2004 Kurşun Sülfür Konsantreleri- Kurşun Muhtevası Tayini - Kurşun Sülfatın Çöktürülmesinden Sonra EDTA Geri Titrasyonu.
- U.S Department of Labor 2024 <https://www.osha.gov/etools/lead-smelter/engineering-controls/local-exhaust-ventilation-diagrams/reverb-furnace> Erişim Tarihi: 12.01.2024
- Uğur, M., 2022. Propiyonik asit çözeltilerinde kolemanit cevherinin çözünme kinetiği ve optimizasyonu. Doktora Tezi, Karatekin Üniversitesi, 104 sayfa, Çankırı.
- Vaysgant, Z., Morachevsky, A., Demidov, A. and Klebanov, E. 1995. A low-temperature technique for recycling lead/acid battery scrap without wastes and with improved environmental control. Journal of Power Sources 53 (1995) 303-306
- Wang, J. 2000. Analytical Electrochemistry. 2nd edition. John Wiley and Sons Incorporated, New York.

- Whitehead, J. A., Lawrence, G. A. and McCluskey, A. (2004). “Green leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid”, *Green Chem*, 6: 313–315.
- Worrell, E. and Reuter, M.A. 2014. *Handbook of Recycling*. Elsevier Inc, Amsterdam, pp.95–96.
- Xie, S., Qin, S., Su, Z., Feng, X. and Zhao, L. 2023. An Innovative Process for the Direct Recovery of Lead from Waste Lead Paste, *Journal of The Electrochemical Society*, 2023 170 043501
- Xie, S., Zhao, L., Zhang, M., Xie, Y., Feng, X. and Qin, S., 2022. Transformation process of cathode lead structure in the recovery of waste lead paste by suspension electrolysis. *Electrochemistry Communications* 141 (2022) 107361
- Yalçın, H. ve Gürü, M. 2010. *Elektrokimya ve uygulamaları* 259 sayfa, Ankara.
- Yang, H. and Reddy, R. G. 2014. Fundamental Studies on Electrochemical Deposition of Lead from Lead Oxide in 2:1 Urea/Choline Chloride Ionic Liquids, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (10) D586-D592
- Yang, D., Liu, J., Wang, Q., Yuan, X., Zhu, X., Li, L., Zhang, W., Hua, Y., Sun, X., Kumar, R. V. and Yang, J. 2014. A novel ultrafine leady oxide prepared from spent lead pastes for application as cathode of lead acid battery. *Journal of Power Sources* 257 (2014) 27-36.
- Yu, J., Cao, J., Zhou, S., Wu, L., Chen, Z., Fu, F., Rao, Y. and Zhang, R. 2023. Directly Recovering Lead and Recycling Electrolyte via Electrolyzing Desulfurized Lead Paste with PVDF as Binder, *Journal of Sustainable Metallurgy* (2023) 9:172-182
- Zhang, M., Kamavaram, V. and Reddy, R. G. 2005. Ionic liquid metallurgy: novel electrolytes for metals extraction and refining technology. In *Mining Metallurgy Exploration* pp 177-186.
- Zhang, Q. Y. 2013. The current status on the recycling of lead-acid batteries in China. *Int J Electrochem Sci* 8(5):6457–6466
- Zhang, W., Yang, J. K., Wu, X., Hu, Y. C., Yu, W.H., Wang, J. X., Dong, J. X., Li, M. Y., Liang, S., Hu, J. P. and Kumar, R. V. 2016. A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect. *Renew Sustain Energy Rev* 61:108–122.

- Zhang, J., Yi, L., Yang, L., Huang, Y., Zhou, W. and Bian, W., 2016a. A new pre-desulphurization process of damped lead battery paste with sodium carbonate based on a “surface update” concept. *Hydrometallurgy* 160, 123–128.
- Zhang, X., Pan, J., Sun, Y., Feng, Y. and Niu, H. 2018. An energy saving and fluorine-free electro-refining process for ultrahigh-purity lead refining. *Chin. J. Chem. Eng.*
- Zhang, Z., Xie, F., Wang, W. and Bai, Y. L. 2023. A Novel Quantitative Analysis Method for Lead Components in Waste Lead Paste. *Metals* 13, 1517.
- Zhu, Z., Liu, H., Chen, J., Kong, H., Xu, L., Hua, Z. and Zhao, Z. 2020. Electrochemical behavior and electrolytic preparation of lead in eutectic NaCl–KCl melts. In *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 30(2020) 2568–2576.

EKLER

EK1. ChCl-MA ve ChCl-SA elektroliz sonrası elde edilen kurşunun XRF analizi



EK1. ChCl-MA ve ChCl-SA elektroliz sonrası elde edilen kurşunun XRF analizi

ChCl-MA elektroliz sonrası elde edilen kurşunun XRF analizi						2025- 4-15 08:59	
SQX Calculation Result							
Sample : 46450-02		Date analyzed : 2025- 4-14 14:38					
Application : EZS003MSV		Model : Bulk		Balance :			
				Matching library:			
				File :		46450-02	
No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	Pb	99.9	wt%	0.09521	Pb-LA	172.8408	93.9778
2	Fe	0.0962	wt%	0.02757	Fe-KA	0.1345	0.0906
3	Si	0.0486	wt%	0.00942	Si-KA	0.0478	0.0457

ChCl-SA elektroliz sonrası elde edilen kurşunun XRF analizi						2025- 4-15 08:59	
SQX Calculation Result							
Sample : 46450-03		Date analyzed : 2025- 4-14 14:55					
Application : EZS003MSV		Model : Bulk		Balance :			
				Matching library:			
				File :		46450-03	
No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	Pb	99.8	wt%	0.08124	Pb-LA	146.3686	79.5462
2	Fe	0.101	wt%	0.03285	Fe-KA	0.1191	0.0802
3	Si	0.0798	wt%	0.01132	Si-KA	0.0665	0.0636
4	Al	0.0257	wt%	0.00730	Al-KA	0.0238	0.0205

